Thèse. Docteur Ingénieur. 1966. N° 23 diss: Besançon

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA

CREATION DES SYSTEMES CONJUGUES DANS LES CORPS GRAS

PAR DESHYDROGENATION INDIRECTE

par Jean DENISE

1966

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547626_0010

THESES

présentées à la Faculté des Sciences de l'UNIVERSITE DE BESANCON

par Jean DENISE

Docteur-Ingénieur

Ingénieur-Chimiste I. C. B.

1 ère THESE :

Contribution à l'étude de la création de systèmes conjugués dans les corps gras par déshydrogénation indirecte.

2 ème THESE :

Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 16 Décembre 1966 devant la commission :

- M. le Doyen JACQUEMAIN Président
- M. le Professeur BERNARD
- M. le Professeur NAUDET

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

DOYENS HONORAIRES : Mrs GLANGEAUD, JACQUEMAIN

PROFESSEURS HONORAIRES : Mrs BAILLAUD, DUFFIEUX, THIRY, TRILLAT, UEBERSFELD, VINCENSINI

MAITRE DE CONFERENCES HONORAIRE : Mr GRANIER

DOYEN

THIEBAUT Jean : Pétrographie Minéral.

ASSESSEUR

BERNARD Jean : Physique Chimie

PROFESSEURS

TRONCHET Antonin	: Botanique
CHATELET François	: Mathématiques
PERROT Roger	: Chimie Générale
PLUVINAGE Philippe	: Physique Théorique
DREYFUSS Maurice	: Géologie Minéralogie
MESNAGE Pierre	: Chronométrie
THEOBALD Nicolas	: Géologie historique
QUANTIN André	: Botanique
NAHON Fernand	: Mécanique Théorique
CHALEAT Raymond	: Mécanique Appliquée
RIPPLINGER Jean	: Physiologie animale
RIGAL Jean-Louis	: Mathématiques
VIENOT Jean	: Physique Générale
GOMOT Lucien	: Zoologie
ARBEY Louis	: Astronomie
GALATRY Louis	: Physique Moléculaire
THEOBALD Jean-Gérard	: Spectroscopie hertz.

PROFESSEUR ASSOCIE

DEFIX Aimé : Mécanique Appliquée

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mrs	POTIER Robert	: Physique des Sol.
	DEVIN Claude	: Chimie Générale
Mle	LEGRAND Gilberte	: Botanique
	REAL Pierre	: Biologie animale
	VALLEE Robert	: Mathématiques Appl.
	GOUARNE René	: Mathématiques
	CERUTTI Ernest	: Chimie Appliquée
	PARIZET Jean	: Mathématiques

MAITRES DE CONFERENCES

Mrs	ROBERT Jacques	: Mathématiques
	MERIGOUX Henri	: Physique
	OLIVIER Marcel	: Physique
	BANTEGNIE Robert	: Mathématiques
	ROBERT Daniel	: Physique
	BIDAULT Michel	: Botanique
	BULABOIS Jean	: Physique Générale
	CHAUVE Pierre	: Géologie
	GAUDEMER Yves	: Biochimie
	MONTAGNER Hubert	: Psycho-Physiologie

CHARGES D'ENSEIGNEMENT

Mrs	MASSONIE J. Philippe	: Mécanique Théorique
	HELLEGOUARCH J. Yves	: Mathématiques
	MIELLOU J. Claude	: Calcul numérique
	RUEDIN Jean	: Mathématiques
	LHOTE François	: Chronométrie

CONSEILLER ADMINISTRATIF UNIVERSITAIRE

Monsieur LAMBERT Georges

A ma femme,

A mon fils,

A Monsieur le Professeur JACQUEMAIN, en témoignage de mon profond respect et de ma très vive reconnaissance.

A Messieurs les Professeurs BERNARD et NAUDET qui ont bien voulu accepter de faire partie de mon Jury.

Qu'il me soit permis de remercier la Direction des Etablissements ROBBE à DIEPPE, dont l'aide matérielle m'a permis de réaliser ce travail.

Mes remerciements vont en particulier à Monsieur J.P. HELME et à Monsieur G. BOSSHARD pour l'intérêt qu'ils ont manifesté pour ce travail et pour les précieux conseils qu'ils m'ont prodigués.

Mes remerciements vont enfin à tous ceux qui m'ont aidé et plus particulièrement à Monsieur le Professeur NAUDET et à E. UCCIANI dont les critiques m'ont été très utiles pour la rédaction de cette thèse.

SOMMAIRE

1° PARTIE :

- Introduction et résumé des travaux antérieurs p. 1
- Techniques de préparation et méthodes d'analyses p. 11

2° PARTIE :

- Etude générale de l'halogénation allytique p. 17
- Application à l'hypochlorite de butyle tertiaire

3° PARTIE :

- Etude générale de la déshydrohalogénation p. 25
- Application à l'huile de carthame chlorée par l'hypochlorite de butyle tertiaire.

4° PARTIE :

- Applications de la déshydrogénation indirecte p. 39
  - Utilisation de l'hypobromite de butyle tertiaire en tant qu'agent d'halogénation allylique. p. 39
  - Déshydrogénation indirecte de l'huile de ricin et de ses composés. p. 41
  - Déshydrogénation indirecte de l'huile de carthame isomérisée p. 47

5° PARTIE :

- Analyse détaillée de l'huile de carthame déshydrogénée p. 48
- Evolution des huiles déhydrogénées, leurs applications p. 56

RESUME ET CONCLUSIONS GENERALES p. 58

Contribution à l'étude de la création des systèmes conjugués dans les corps gras par déshydrogénation indirecte (*)

par J. DENISE

1ere Partie

INTRODUCTION

La présence de doubles liaisons conjuguées dans les chaînes acides de certaines huiles siccatives apporte à ces produits des propriétés remarquables. L'huile de bois de Chine est l'un des quelques corps gras naturels de ce type qui ait trouvé un emploi industriel. Elle présente seulement les inconvénients des produits d'importation : il est périodiquement difficile de s'en procurer et son prix est soumis à des fluctuations parfois considérables. Ces deux raisons font que depuis longtemps de nombreux chercheurs s'efforcent d'introduire des systèmes de liaisons éthyléniques conjuguées dans les chaînes acides des huiles siccatives, leur but étant d'obtenir un substitut de l'huile de bois de Chine. De nombreuses recherches ont été faites dans ce sens et les méthodes employées peuvent être divisées en deux groupes :

— L'isomérisation qui consiste à faire migrer les doubles liaisons d'un acide polyéthylénique pour les placer en position conjuguée.

— La déshydrogénation qui consiste à enlever des atomes d'hydrogène le long de la chaîne grasse en opérant de telle façon que les liaisons éthyléniques ainsi créées se trouvent en position conjuguée.

Dans ce travail, nous avons choisi d'étudier un procédé de déshydrogénation qui, s'il est déjà connu, présente néanmoins de nombreuses possibilités d'exploitation.

RÉSUMÉ DES TRAVAUX ANTÉRIEURS

L'étude bibliographique suivante donne un aperçu des différentes méthodes pouvant être employées pour obtenir des chaînes grasses polyinsaturées conjuguées. Nous insisterons particulièrement sur les points qui nous intéressent directement.

PROCÉDÉS par ISOMÉRISATION

L'isomérisation peut s'effectuer soit par action de la chaleur en présence de catalyseurs sur le corps

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de Besançon en vue de l'obtention du grade de docteur-ingénieur.

gras lui-même, soit en chauffant le savon en présence d'un alcali.

ISOMÉRISATION ALCALINE.

Depuis que les biochimistes DANN et MOORE ont constaté qu'il se produisait une isomérisation durant la saponification de certaines huiles siccatives [1, 2] de nombreux chercheurs ont étudié ce phénomène. D'après COWAN [3] le mécanisme serait le suivant :

$$R\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH\text{-} + NaOH \longrightarrow R\text{-}CH{=}CH\text{-}\ddot{C}H\text{-}CH{=}CH\text{-} + H^{+}(NaOH)$$

$$R\text{-}CH{=}CH\text{-}\ddot{C}H\text{-}CH{=}CH\text{-} + H^{+}(NaOH) \longrightarrow R\text{-}CH{=}CH\text{-}CH{=}CH\text{-}\ddot{C}H\text{-} + H^{+}(NaOH)$$

$$R\text{-}CH{=}CH\text{-}CH{=}CH\text{-}\ddot{C}H\text{-} + H^{+}(NaOH) \longrightarrow R\text{-}CH{=}CH\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_2\text{-} + NaOH$$

A l'origine, l'isomérisation était effectuée dans des solvants tels que le glycol ou le diéthylène-glycol [4]. Dans certaines conditions opératoires, ce procédé permet le dosage des acides gras polyinsaturés [5, 6, 7, 8, 9, 10, 11]. En vue d'une éventuelle application industrielle, certains chercheurs ont réalisé l'isomérisation alcaline en présence d'eau. L'opération est alors effectuée en autoclave [12]. Les résultats semblent meilleurs avec la soude qu'avec la potasse [13]. Il convient de noter que le traitement par les alcalis produit dans certaines conditions une cyclisation des acides conjugués [14, 15]. Enfin, des auteurs allemands ont décrit récemment un procédé d'isomérisation qui, sans solvant et à pression ordinaire, permettrait d'obtenir des résultats remarquables : des esters méthyliques d'acides gras de diverses huiles sont agités pendant 4 à 5 heures à des températures de l'ordre de 120° C avec 1 % d'alcoolate de potassium. L'isomérisation est alors complète et le rendement avoisine 97 % [16, 17].

ISOMÉRISATION CATALYTIQUE.

Le nombre de catalyseurs employés est très important et nous nous bornerons à les énumérer.

1. — Isomérisation par le couple Nickel-Carbone.

SABATIER dès 1911 et MOORE en 1919 signalèrent la formation « d'iso-acides » lors de l'hydrogénation des huiles [18, 19]. Depuis, de nombreux travaux ont été consacrés à cette étude [20, 21, 22, 23, 24, 25,] et les résultats de ces recherches tendent à démontrer que la réussite de l'opération dépend non seulement de la préparation du catalyseur mais aussi de la nature et de la pureté de l'huile utilisée. Toutefois, les résultats sont bien inférieurs à ceux obtenus par isomérisation alcaline : la teneur en acides à doubles liaisons conjuguées atteint rarement 30 %.

2. — Isomérisation par les dérivés quinoniques.

Le rôle de l'anthraquinone comme catalyseur de standolisation est connu depuis longtemps [26]. La polymérisation est due à la formation intermédiaire de systèmes de doubles liaisons conjuguées [27]. De nombreux composés quinoniques ont été proposés : β-chloro-anthraquinone, dihydroxy-anthraquinone, β-méthyl-anthraquinone. Il semble que l'anthraquinone elle-même soit plus avantageuse. En fin de réaction, le catalyseur est éliminé par filtration après refroidissement. L'huile obtenue est claire mais contient encore un peu de catalyseur ce qui confère aux films un after-tack important.

3. — Isomérisation par les dérivés iodés.

Plusieurs dérivés iodés peuvent être utilisés : iodure d'ammonium, iodhydrate de dodécylamine, térébenthine iodée [3, 28, 29] et même l'iode [25]. Les films présentent, ici aussi, un certain after-tack.

. — Isomérisation par le dioxyde de soufre.

Le dioxyde de soufre favorise la polymérisation thermique des huiles siccatives [30], polymérisation due à la formation intermédiaire de systèmes de liaisons éthyléniques conjuguées dans les chaînes acides [31, 32]. L'efficacité de ce catalyseur est moindre que celle du couple Nickel-Carbone.

5. — Catalyseurs divers.

De nombreux autres composés sont susceptibles de jouer le rôle de catalyseur : le furfurol [33], le palladium sur charbon actif [34], l'acide sulfurique [35].

PROCÉDÉS par DESHYDROGÉNATION

La déshydrogénation directe n'a jusqu'à présent abouti qu'à des échecs [36]. Par contre, des résultats divers ont été obtenus par des méthodes indirectes. Celles-ci peuvent être classées en trois groupes.

Hydroxylation et déshydratation.

Si un groupement hydroxyle est introduit en α d'une liaison éthylénique, la déshydratation du composé ainsi obtenu fournira deux doubles liaisons en position conjuguées :

$$R\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-} \xrightarrow{+O} R\text{-}CH{=}CH\text{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}\text{-}CH_2\text{-}$$

$$R\text{-}CH{=}CH\text{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}\text{-}CH_2\text{-} \xrightarrow{-H_2O} R\text{-}CH{=}CH\text{-}CH{=}CH\text{-}$$

Cette méthode ne présente pas d'intérêt pratique étant donné qu'il existe un acide gras insaturé et hydroxylé naturel : l'acide ricinoléique ou 12-hydroxyoléique qui entre pour plus de 80 % dans la composition des acides gras de l'huile de ricin.

Déshydratation de l'huile de ricin.

La déshydratation de l'huile de ricin ou de ses acides gras est connue depuis longtemps [38, 39] et conduit à un mélange de deux isomères :

$$CH_3\text{-}(CH_2)_4\text{-}CH_2\text{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH\text{-}(CH_2)_7\text{-}COOH \xrightarrow{-H_2O}$$

$CH_3\text{-}(CH_2)_4\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH\text{-}(CH_2)_7\text{-}COOH$ acide linoléique 9-12

$CH_3\text{-}(CH_2)_4\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH\text{-}CH{=}CH\text{-}(CH_2)_7\text{-}COOH$ acide linoléique 9-11

Cette opération est relativement facile surtout en présence de certains catalyseurs. Nous allons nous borner à citer les principaux :

a. *Catalyseurs minéraux* :

— L'acide sulfurique, ses sels [40, 41] et les terres activées par le même acide [42].

— Les oxydes de tungstène [43, 44].

$$R\text{-}CH_2\text{-}\underset{\displaystyle \backslash O /}{CH}\text{-}CH\text{-}CH_2\text{-} \xrightarrow{-H_2O} R\text{-}CH{=}CH\text{-}CH{=}CH\text{-}$$

— Les clorures de métaux alcalins et alcalinoterreux [45].

— La silice ayant absorbé de l'acide phosphorique [46, 47].

— Le dioxyde de soufre [48].

b. *Catalyseurs organiques* :

— Les hydrocarbures sulfonés [49], les acides sulfoniques [50].

— Les thioacides [51].

— L'anhydride acétique [52].

— L'anhydride phtalique [53].

Après dé hydratation, les acides gras de l'huile de ricin contiennent en général 25 à 30 % d'acide linoléique conjugué. L'indice d'hydroxyle du produit final varie entre 5 et 30. L'huile obtenue est considérée comme intermédiaire entre l'huile de bois de Chine et l'huile de lin. Nous pouvons conclure avec ce que dit J. Petit : « Les innombrables exemples de déshydratation connus en chimie organique prouvent qu'il est absolument illusoire de chercher à obtenir, dans un cas comme celui-ci un isomère plutôt qu'un autre ». [54].

Déshydratation des époxydes et des acides gras dihydroxylés.

La pyrolyse des époxydes devrait permettre d'obtenir [55, 56] :

La déshydratation des acides gras dihydroxylés produit à côté de systèmes conjugués désirés un mélange de différents composés : hydroxy-éthyléniques, époxydes, énols, cétones, etc... [57].

HALOGÉNATION ET DÉSHYDROHALOGÉNATION.

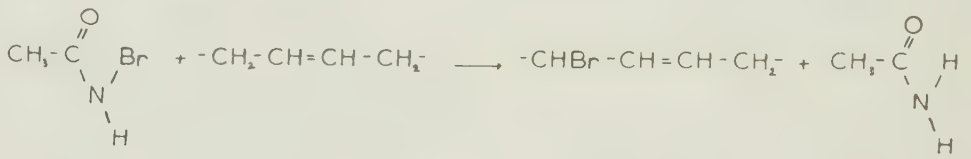
Il s'agit, partant d'un dérivé mono-éthylénique, d'introduire par une réaction de substitution un atome d'halogène en α de la liaison éthylénique. L'enlèvement d'une molécule d'hydracide à un tel composé fournit un dérivé possédant deux liaisons éthyléniques en position conjuguée.

Étude générale de l'halogénation.

Certains réactifs employés dans des conditions particulières permettent la substitution d'un halogène en α d'une liaison éthylénique.

a. *Les agents d'halogénation allylique.*

Dès 1938, un auteur russe [58], propose, pour améliorer les propriétés de certaines huiles semi-siccatives, de les traiter par le N-bromo-acétamide :



Le produit bromé est susceptible de donner des systèmes diéniques conjugués par enlèvement d'une molécule d'acide bromhydrique. Depuis la publication de ZIEGLER et coll. [59] en 1942, l'halogénation allylique a été utilisée en chimie organique. UCCIANI [60] classe les agents d'halogénation allylique en deux groupes :

Ceux de la forme R - N - X - tels que

— N - halosulfonamides (ex : N - bromo, N - méthylbenzènesulfonamide).

— N - haloamides - (ex : N - bromoacétamide).

— N - haloimides (ex : N - bromosuccinimide).

Ceux de la forme R - O Cl tels que l'hypochlorite de butyle tertiaire.

Parmi tous les composés utilisés, il en est dont l'action halogénante est plus spécifique de la position allylique. Dans son étude de la bromuration allylique de la chaîne oléique, UCCIANI a comparé l'action des différents agents d'halogénation et les a classés au point de vue spécificité, dans l'ordre suivant : N - bromosuccinimide, N - bromophtalimide, hypochlorite de butyle tertiaire. Les deux premiers n'introduisent pas d'halogène de substitution en position non allylique mais seulement en position allylique et sur la liaison éthylénique.

b. *Mécanisme de la réaction*

La réaction des agents d'halogénation allylique sur les chaînes insaturées est considérée par la plupart des chercheurs comme une réaction radicalaire [60, 61, 62, 63, 64, 65]. En effet, la réaction est amorcée par de faibles quantités radicaux libres [60], inhibée par la présence d'oxygène [61] ; la vitesse de réaction est augmentée par une exposition aux ultra-violets ou par une élévation de température [61, 63]. Si la réaction est purement radicalaire, les solvants ne doivent pas l'influencer [66.] Notons enfin que dans certains cas il y a une addition notable du réactif sur la chaîne grasse [67].

c. *Produits de la réaction.*

Si la substitution est effectuée sur l'huile elle-même ou sur les esters méthyliques de ses acides gras, la fonction carboxylique est bloquée, ce qui lui enlève tout effet inducteur ou polaire [78]. Nous allons essayer de décrire ce qui se passe lors de l'action d'un agent d'halogénation allylique sur les chaînes oléiques ou linoléiques et de noter les composés pouvant être obtenus après déshydrohalogénation. Nous supposerons que la réaction d'halogénation est du type radicalaire. Les mécanismes électroniques de la déshydrohalogénation seront expliqués dans l'étude générale de la déshydrohalogénation qui suit.

1. — Cas de la chaîne oléique.

La chaîne oléique s'écrit :

$$CH_3 - (CH_2)_5 - \underset{12}{CH_2} - \underset{11}{CH_2} - \underset{10}{CH} = \underset{9}{CH} - \underset{8}{CH_2} - \underset{7}{CH_2} - (CH_2)_5 - COOR$$

La réaction est facilitée par la résonance due à la présence d'une liaison éthylénique. Les hydrogénes situés sur les méthylènes adjacents à la liaison éthylénique sont également réactifs et l'attaque se fera tout aussi bien sur le carbone 8 que sur le carbone 11. Il y aura donc deux isomères en équilibre de résonance avec leur forme mésomères :

a) attaque sur le carbone 11.

$$CH_3 - (CH_2)_5 - \underset{12}{CH_2} - \underset{11}{\dot{C}H} - \underset{10}{CH} = \underset{9}{CH} - \underset{8}{CH_2} - \underset{7}{CH_2} - (CH_2)_5 - COOR$$

$$CH_3 - (CH_2)_5 - \underset{12}{CH_2} - \underset{11}{CH} = \underset{10}{\dot{C}H} - \underset{9}{\dot{C}H} - \underset{8}{CH_2} - \underset{7}{CH_2} - (CH_2)_5 - COOR$$

b) attaque sur le carbone 8.

$$CH_3 - (CH_2)_5 - \underset{12}{CH_2} - \underset{11}{CH_2} - \underset{10}{CH} = \underset{9}{CH} - \underset{8}{\dot{C}H} - \underset{7}{CH_2} - (CH_2)_5\ COOR$$

$$CH_3 - (CH_2)_5 - \underset{12}{CH_2} - \underset{11}{CH_2} - \underset{10}{\dot{C}H} - \underset{9}{CH} = \underset{8}{CH} - \underset{7}{CH_2} - (CH_2)_5 - COOR$$

Ce qui donne les dérivés halogénés suivants

— Monohalogénés :

(1) X	(1) Δ
8	9-10
11	9-10
10	8-9
9	10-11

— Dihalogénés :

8, 11	9-10
8, 11	9-10
7, 10	8-9
9, 12	10-11

Ces dérivés, par déshydrohalogénation, fourniront respectivement les systèmes conjugués ci-dessous :

— Dièniques :

Δ	
7-8,	9-10
9-10,	11-12
8-9,	10-11
8-9,	10-11

— Trièniques :

7-8,	9-10,	11-12
7-8,	9-10,	11-12
6-7,	8-9,	10-11
8-9,	10-11,	12-13

Toutes ces formes ont été signalées par Ucciani [60].

(1) X : Position de l'halogène.
Δ : Position de la liaison éthylénique.

2. — Cas de la chaîne linoléique.

L'acide linoléique s'écrit :

$$CH_3 - (CH_2)_3 - \underset{14}{CH_2} - \underset{13}{CH} = \underset{12}{CH} - \underset{11}{CH_2} - \underset{10}{CH} = \underset{9}{CH} - \underset{8}{CH_2} - (CH_2)_6 - COOR$$

L'attaque pourra se produire sur trois carbones : le 11 (méthylène médian), le 8 et le 14 (méthylènes adjacents). Nous aurons donc trois isomères en équilibre avec leurs hybrides de résonance. La position 11 adjacente aux liaisons éthyléniques 9-10 et 12-13 doit être la plus facile à attaquer.

a) attaque sur le méthylène médian.

(Voir formules 1 page suivante)

Ce qui donne les dérivés halogénés suivants :

— monohalogénés

X	Δ	
11	9-10,	12-13
13	9-10,	11-12
9	10-11,	12-13

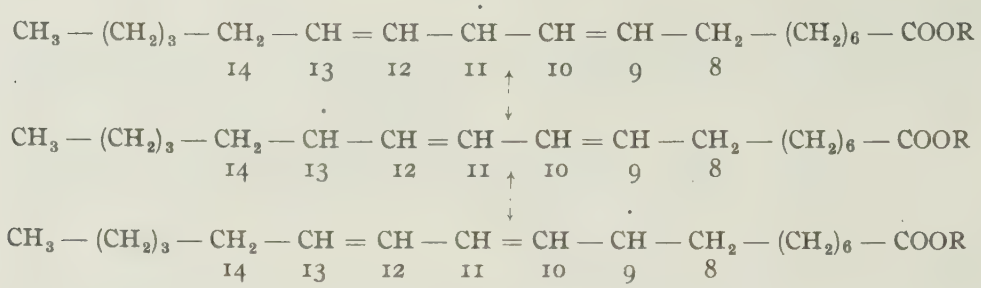
— dihalogénés

8, 11	9-10,	12-13
11, 14	9-10,	12-13
8, 13	9-10,	11-12
9, 14	10-11,	12-13

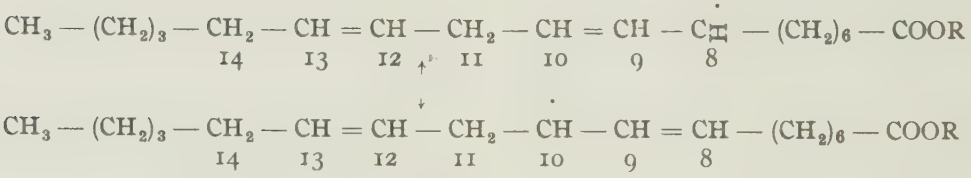
Ces dérivés après déshydrohalogénation donneront respectivement les systèmes conjugués suivants :

— triéniques

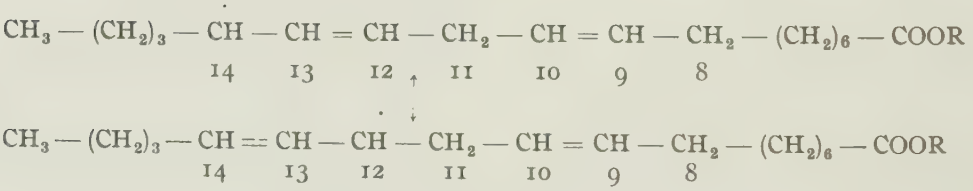
Δ		
8-9,	10-11,	12-13
9-10,	11-12,	13-14
9-10,	11-12,	13-14
8-9,	10-11,	12-13



Formule 1.

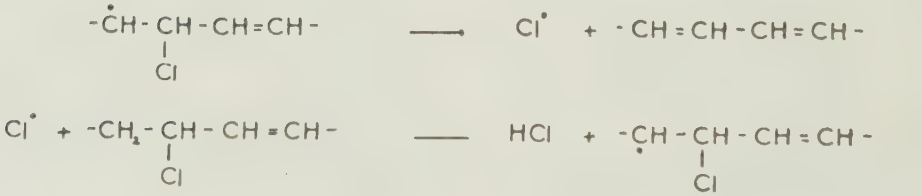


Formule 2.

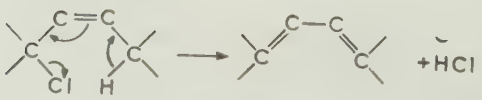


Formule 3.

Formule 4.



Formule 5.



Formule 6.

— tétraéniques

	Δ		
7-8,	9-10,	11-12,	13-14
8-9,	10-11,	12-13,	14-15
7-8,	9-10,	11-12,	13-14
8-9,	10-11,	12-13,	14-15

b) attaque sur les méthylènes adjacents.

— attaque sur carbone 8

(Voir formule 2)

— attaque sur le carbone 14

(Voir formule 3)

L'halogénation fournira les composés suivants :

— monohalogénés

X	Δ	
14	9-10,	12-13
8	9-10,	12-13
12	9-10,	13-14
10	8-9,	12-13

— dihalogénés

8, 14	9-10,	12-13
11, 14	9-10,	12-13
8, 12	9-10,	13-14
12, 15	9-10,	13-14
11, 12	9-10,	13-14

X	Δ	
8, 11	9-10,	12-13
8, 14	9-10,	12-13
7, 10	8-9,	12-13
10, 11	8-9,	12-13
10,14	8-9,	12-13

Ces dérivés, par déshydrohalogénation, fourniront respectivement les systèmes conjugués suivants :

— triéniques

	Δ		
9-10,	12-13,	14-15	
9-10,	11-12,	13-14	
7-8,	9-10,	12-13	
8-9,	10-11,	12-13	
9-10,	11-12,	13-14	
8-9,	10-11,	12-13	

— tétraéniques

7-8,	9-10,	11-12,	13-14
8-9,	10-11,	12-13,	14-15
8-9,	10-11,	12-13,	14-15
7-8,	9-10,	11-12,	13-14
9-10,	11-12,	13-14,	15-16
8-9,	10-11,	12-13,	14-15
7-8,	9-10,	11-12,	13-14
7-8,	9-10,	11-12,	13-14
8-9,	10-11,	12-13,	14-15
6-7,	8-9,	10-11,	12-13
7-8,	9-10,	11-12,	13-14
8-9,	10-11,	12-13,	14-15

d. *Application de l'halogénation allylique aux corps gras et à leurs dérivés.*

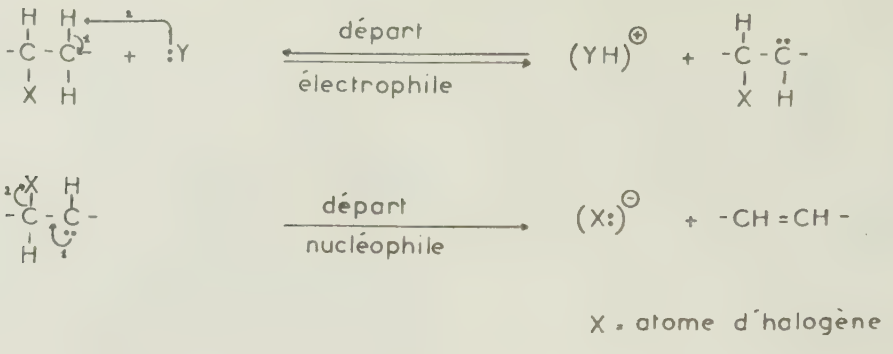
Dès 1948, TEETER et coll. emploient cette réaction en vue d'obtenir des systèmes conjugués après déshydrohalogénation. Utilisant d'abord le N - bromosuccinimide [68]. ils tournèrent par la suite leurs recherches vers l'hypochlorite de butyle tertiaire [61, 69, 70, 71, 72]. Opérant sur de l'huile de soja, des esters méthyliques de soja, de l'oléate de méthyle et du linoléate de méthyle, les résultats obtenus sont très dispersés. Ces auteurs ont fait varier plusieurs facteurs : quantité de réactif mis en jeu, exposition à la lumière ultra-violette, température initiale de l'essai, influence des solvants, mais plusieurs conditions opératoires varient souvent en même temps. De plus, les opérations ne sont pas effectuées à température constante : seules sont relevées les températures initiales et finales ainsi que le maximum atteint pendant la réaction. D'autre part, les coefficients d'extinction spécifique utilisés pour déterminer la teneur en acides polyéthyléniques conjugués ne sont pas publiés. Ces chercheurs ont imaginé une méthode de dosage permettant de situer la place où est fixé l'halogène sur la chaîne grasse. Plus tard, NANAVATI et coll. [62, 73] par déshydrobromuration d'oléate et d'éruçate de méthyle bromés par le N - bromosuccinimide ont obtenu des mélanges contenant jusqu'à 40 % d'acides polyéthyléniques conjugués. Les esters méthyliques bromés étaient purifiés par chromatographie sur gel de silice puis déshydrobromés par la α-collidine et de nouveau purifiés par chromatographie sur gel de silice.

Récemment, UCCIANI et coll. ont repris l'étude de l'halogénation allylique et l'ont appliquée à la chaîne oléique en s'attachant particulièrement à l'analyse qualitative et quantitative des produits de bromuration, aux phénomènes d'isomérisation accompagnant l'halogénation allylique et à quelques essais de remplacement de l'atome de brome par d'autres radicaux [60, 74, 75, 76, 77, 78]. Enfin, une publication récente décrit l'action du N - bromosuccinimide sur le linoléate de méthyle en vue d'obtenir des doubles liaisons conjuguées après déshydrobromuration par la α-collidine [63].

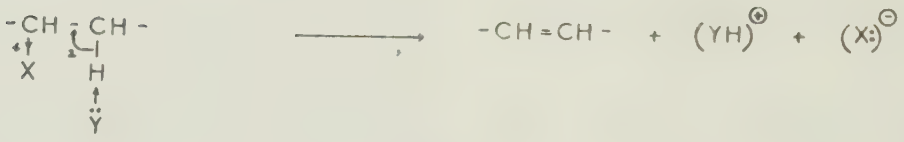
Etude générale de la déshydrohalogénation.

a. *Mécanisme réactionnel.*

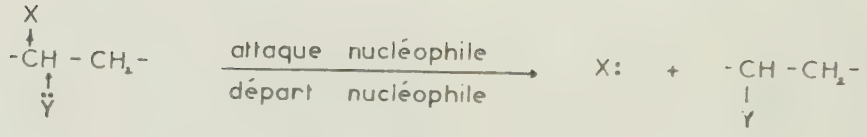
Ils seront différents suivant que l'on opérera par déshydrohalogénation thermique ou par déshydroha-



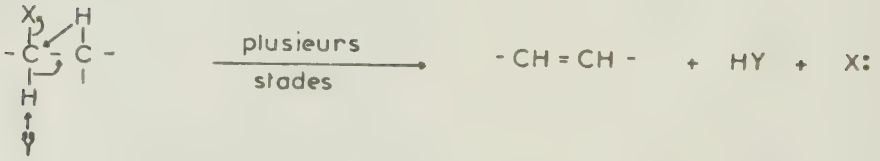
Formule 7.



Formule 8.



Formule 9.



Formule 10.

logénation par les bases (Celles-ci étant prises au sens de LEWIS).

1. — Déshydrohalogénation thermique.

Le mécanisme pourrait alors être analogue à celui proposé par WINCKLER pour la dégradation du bromure de polyvinyle [79] : un radical libre, fourni par exemple par une trace de peroxyde présent dans l'huile, attaque un hydrogène labile en - α d'un atome de chlore.

(Voir formule 4)

L'atome de chlore part à son tour pour stabiliser la molécule et va attaquer un autre méthylène adjacent à un atome de chlore.

(Voir formule 5)

Cette réaction est favorisée par l'élévation de température et par l'irradiation ultra-violette.

En l'absence de radicaux libres il est fort probable que l'élimination thermique procède par un transfert concerté à six centres :

(Voir formule 6)

2. — Déshydrohalogénation par les bases.

α : cas de l'attaque sur le carbone en α du carbone halogéné.

— *Mécanisme discontinu*

(Voir formule 7)

— *Mécanisme continu*

Cette réaction est due à l'effet — I de l'atome d'halogène.

(Voir formule 8)

β : cas de l'attaque sur le carbone portant l'halogène.

— *Substitution*

(Voir formule 9)

— α *élimination*

(Voir formule 10)

Il y a alors migration d'un hydrogène [80].

Donc l'action des bases sur les produits halogénés peut conduire soit à la création d'une nouvelle liaison éthylénique (but recherché) soit à la substitution (réaction parasite). Quelques facteurs permettent d'orienter la réaction : force de la base, nature de l'halogène [81].

3. — Déshydrohalogénation par les systèmes basiques complexes.

Ce cas spécial sera traité plus loin.

b. *Techniques opératoires.*

Pour faciliter l'exposé, les méthodes permettant une déshydrohalogénation plus ou moins complète seront classées en trois groupes : celles qui opèrent sous pression réduite, celles qui opèrent à pression ordinaire sous atmosphère de gaz inerte et celles qui utilisent des systèmes basiques complexes.

1. — Déshydrohalogénation sous pression réduite.

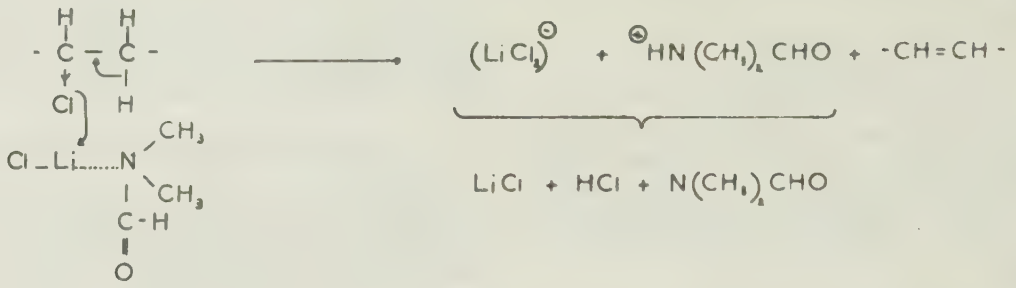
Il convient de noter que lorsque l'opération est effectuée sur des esters méthyliques ou sur des acides gras, il est possible de purifier les produits obtenus en les distillant. Lorsque le produit halogéné (qu'il s'agisse d'esters, d'acides gras ou de triglycérides) est soumis à un chauffage sous vide, il perd une grande partie de son halogène : celui qui est fixé en position allylique part le plus facilement [61]. L'élévation de la température, la prolongation du chauffage et la diminution de la pression favorisent le départ de l'halogène. VAN ATTA et coll. opérant sur de l'acide palmitique contenant 21 % de chlore ont fait descendre la quantité d'halogène à 8 % en chauffant à 525° C. Le produit obtenu était noir et la purification par distillation ne donnait que 25 % du rendement théorique [82.] Les chercheurs ont alors pensé que certains corps ajoutés à la masse réactionnelle pourraient jouer le rôle de catalyseur rendant plus facile le départ de l'halogène. Il serait alors possible d'opérer à des températures plus basses et pendant des temps plus courts. Les risques de polymérisation ou de craquage seraient alors moindres et l'aspect des produits obtenus nettement amélioré. Les catalyseurs employés ont été très nombreux : il s'agit,l a plupart du temps de métaux, de leurs sels ou de leurs oxydes. VAN ATTA et coll. proposent de faire passer les esters méthyliques à l'état de vapeur dans une chambre à catalyse chauffée à 300° C et garnie de pierre ponce recouverte de chlorure ou d'oxyde de cobalt [82]. M. NAUDET et P. DESNUELLE [83] ont fait des essais avec divers catalyseurs tels que les chlorures de cadmium, de mercure, de cuivre, de fer, de cobalt, de zinc et l'oxyde de cobalt mais en opérant en phase liquide. Les meilleurs résultats furent obtenus avec des catalyseurs à base de cobalt, pour des températures de l'ordre de 300° et des durées de chauffage de 5 minutes.

2. — Déshydrohalogénation à pression ordinaire.

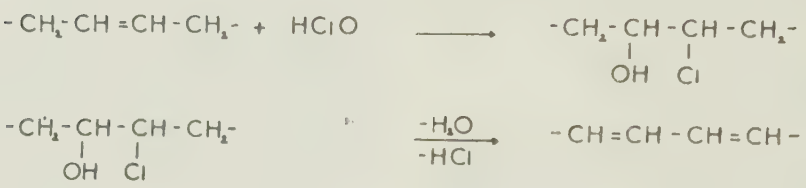
TEETER et coll. après avoir essayé des déshydrohalogénation purement thermiques ont travaillé plus tard en autoclave, en présence de solutions aqueuses de différents sels : bicarbonate de sodium, acétate de sodium, hydrogéno-phosphate de sodium, tétraborate de sodium, savons de sodium des acides gras de l'huile de lin. La teneur en chlore résiduel dans l'huile déshydrochlorurée était de l'ordre de 1 à 2 %, la couleur variant entre 16 et 18 gardner après un chauffage d'environ une heure à 250° C [71]. Cette méthode présente l'inconvénient de favoriser l'introduction de groupements hydroxyles dans les chaînes grasses [82, 84]. De toute façon, le chauffage prolongé à haute température favorise les craquages et les polymérisations entraînant un obscurcissement notable des huiles déshydrohalogénées. C'est pourquoi les chercheurs s'efforcèrent de trouver de nouveaux agents capables de favoriser la déshydrohalogénation dans des conditions beaucoup plus douces. La γ - collidine ou - 2, 4, 6, triméthylpyridine semble à ce sujet avoir la faveur de nombreux auteurs [60, 63, 73, 74, 85]. L'opération ne dure plus que trois minutes à 185° C. Enfin, certains ont utilisé le zinc et l'étain dans le dioxane mais les résultats obtenus avec l'huile de coton et l'huile de pépins de raisin, chlorées par l'hypochlorite de butyle tertiaire, sont médiocres : la teneur en acides à doubles liaisons conjuguées ne dépasse pas 15 % [65].

3. — Déshydrohalogénation par les mélanges base sel.

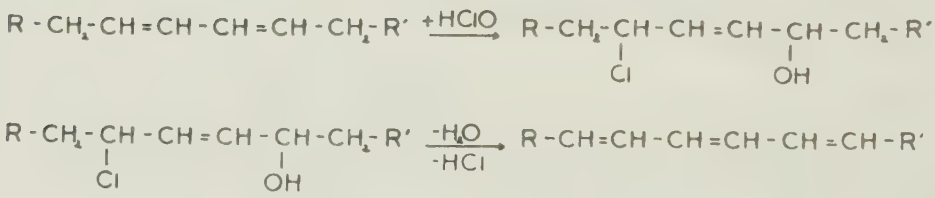
Nous avons appris récemment qu'un nouveau procédé de déshydrohalogénation était employé avec succès dans différentes branches de la chimie macromoléculaire : C. SADRON, J. PARROD, et J. P. ROTH pour déshydrohalogéner du chlorure de polyvinyle emploient un sel métallique en solution dans un solvant additionné de diméthylformamide ; ils obtiennent ainsi des séquences de doubles liaisons conjuguées mises en évidence par spectrophotométrie ultraviolette [86]. Certains sels provoquent la déshydrochloruration (chlorures mercurique, de lithium, d'aluminium, bromure de lithium) alors que d'autres sont inactifs (chlorures de cobalt, de nickel, de cuivre, de zinc). D'autres publications mettent en évidence l'influence du solvant et du sel employés. Enfin, une étude très complète de la réaction de déshydrohalogénation, tant au point de vue conditions opératoires qu'au point de vue des produits obtenus, a été publiée récemment par le Centre de Recherches sur les macromolécules de Strasbourg [81]. Nous en donnons ci-dessous un résumé très succinct.



Formule 11.



Formule 12.



Formule 13.

— L'emploi de systèmes basiques complexes évite les cyclisations et les substitutions. L'association du chlorure de lithium et du diméthylformamide s'est révélée très active alors que le diméthylformamide employé seul ne donne que des résultats très modestes. D'après HOLYSZ [89], l'élimination de la molécule d'hydracide se ferait de la manière suivante :

(Voir formule 11)

L'étude systématique de l'efficacité du système chlorure de lithium - diméthylformamide montre que :

— La déshydrohalogénation est d'autant plus rapide que la concentration en sel est élevée et que le milieu réactionnel est polaire.

— Le degré de déshydrohalogénation croît avec l'élévation de température et l'augmentation de la durée de l'expérience.

Une publication récente montre que cette méthode de déshydrohalogénation peut être appliquée avec succès à des composés autres que le chlorure de polyvinyle [90].

C. — HYDROXYCHLORURATION SUIVIE DE DÉSHYDRATATION ET DE DÉSHYDROHALOGÉNATION.

L'addition d'une molécule d'acide hypochloreux sur une chaîne grasse monoéthylénique permet d'obtenir, après enlèvement d'une molécule d'hydracide et d'une molécule d'eau, une nouvelle liaison éthylénique en position conjuguée :

(Voir formules 12)

Dans le brevet MUNZEL [91], le point de départ était l'huile de ricin déshydratée :

(Voir formules 13)

L'industrialisation de ce procédé paraît avoir échoué.

CONCLUSION

L'étude bibliographique précédente a montré que nombreuses sont les techniques susceptibles d'introduire des systèmes de liaisons éthyléniques conjuguées dans les corps gras. Parmi celles ayant reçu une application industrielle nous citerons l'isomérisation (en particulier par le dioxyde de soufre, l'anthraquinone ou les dérivés iodés) et la déshydrogénation (déshydratation de l'huile de ricin).

Ce travail a été consacré à l'étude d'un procédé de déshydrogénation indirecte par halogénation allylique, suivie de déshydrohalogénation.. Nous l'avons appliqué à quelques corps gras dont la composition était particulièrement intéressante pour une opération de ce genre.

TECHNIQUES DE PRÉPARATION ET MÉTHODES D'ANALYSES

TECHNIQUES DE PREPARATION

PRÉPARATION DES AGENTS D'HALOGÉNATION

1. — Hypochlorite de butyle tertiaire (69).

On fait barboter un courant de chlore dans un mélange formé d'un litre de soude 2 N et de 74 g d'alcool butylique tertiaire sous agitation à 0°C. Quand le chlore n'est plus absorbé par le mélange, la masse réactionnelle est transvasée dans une ampoule à décanter, puis la phase supérieure est lavée plusieurs fois à l'eau distillée. Après séchage sur sulfate de sodium anhydre, le produit est conservé dans un flacon brun à une température ne dépassant pas 4°C.

— Rendement : 75 à 95 %.

— Pureté iodométrique supérieure à 97,5 %.

— Densité à 20° : 0,965.

2. — Hypobromite de butyle tertiaire.

A. KERGOMARD et coll. ont mis récemment au point une préparation de ce composé [92, 93] :

« On prépare préalablement dans un erlenmeyer de 1 litre la solution glacée d'hypobromite de sodium obtenue en ajoutant à 1 mole d'hypochlorite de sodium (500 cm³ d'une solution de 2 M), 400 g de glace et 120 g de bromure de sodium anhydre. Quand le bromure est dissous, on ajoute rapidement le mélange de 93 cm³ d'alcool ter-butylique et 100 cm³ d'acide acétique. On verse le mélange dans une ampoule à décanter et on attend quelques minutes. On recueille la phase organique lourde qui titre (dosage iodométrique) 90 % et plus d'hypobromite de ter-butyle. Elle pèse de 120 à 130 g, donnant ainsi un rendement de 70 à 80 %. »

Le produit brut a un indice de réfraction mesuré à 16°, variant entre 1,4514 et 1,456.

Après distillation le rendement total ne dépasse pas 25 % pour un produit ayant un indice de réfraction de 1,4491 à 16°. La littérature donne les indices suivants :

$$[n]_D^{10} = 1{,}4491 \text{ [92]}$$
$$[n]_D^{16} = 1{,}4488 \text{ [115]}$$

PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS POUR LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

Les mélanges d'acides à analyser sont injectés sous forme d'esters méthyliques.

1. — Transformation des triglycérides en esters méthyliques.

Lorsque leur indice d'acide est inférieur à 6, on opère par méthanolyse directe en présence de potasse méthanolique (94).

2. — Estérification des acides gras.

Les principaux procédés employés sont les suivants :

— l'estérification en présence de trifluorure de bore (95) ;

— l'estérification par le diazométhane [96, 97] qui est de moins en moins employée à cause de la toxicité et des produits secondaires formés [98] ;

— l'estérification en présence d'acide sulfurique.

Signalons enfin qu'il est possible de préparer quantitativement les esters méthyliques en faisant réagir l'iodure de méthyle sur les sels d'argent des acides gras considérés [99].

METHODES D'ANALYSE

Dans cet exposé, nous passerons sous silence les techniques usuelles de la lipochimie telles qu'indice d'iode, indice d'acide, etc.

I. — DOSAGE DES HALOGÈNES

1. — Dosage de l'halogène total.

Nous avons toujours employé la méthode de PARR (100). La substance est chauffée dans une bombe en nickel avec du péroxyde de sodium (oxydant) en présence de quelques gouttes de glycol (liquide d'amorçage). Après explosion, le contenu de la bombe est dissous dans l'eau distillée, acidifié par de l'acide nitrique 4 N puis filtré. Le filtrat est porté à l'ébullition pendant quinze minutes et, après refroidissement, l'halogénure formé est dosé par la méthode de Volhard.

2. — Dosage des différentes formes d'halogènes.

Suivant que, sur une chaîne grasse primitivement insaturée, l'halogène sera fixé en position allylique, substitué en position non allylique ou additionné sur la double liaison, il sera plus ou moins facilement arraché par le nitrate d'argent alcoolique. Se basant sur une technique décrite par TEETER [61], UCCIANI a mis au point une méthode de dosage [74].

a) *Dosage de l'halogène allylique.*

Une prise d'essai de 200 mg de dérivé chloré est additionnée de 10 ml d'éthanol et de 10 ml de nitrate d'argent alcollique $\frac{N}{10}$. Après avoir laissé sous agitation pendant 4 heures à 20°C, le mélange est dilué avec de l'eau distillée pour amener le milieu à 30° alcooliques ; après addition de 10 ml d'acide nitrique 2 N, l'excès de nitrate d'argent est dosé par le thiocyanate de potassium $\frac{N}{10}$ en présence d'alun de fer et d'ammonium.

Dans le cas des dérivés bromés, l'agitation est faite à 0°C, la quantité d'éthanol étant portée à 90 ml.

b) *Dosage de l'halogène de substitution non allylique.*

Pour les dérivés chlorés, le mode opératoire est le même que lors du dosage du chlore allylique mais la quantité de nitrate d'argent $\frac{N}{10}$ est de 20 ml et le mélange est porté à l'ébullition pendant 16 heures.

Pour les dérivés bromés, le temps de contact est de 6 heures à 50°C en présence de 180 ml d'éthanol et de 20 ml de nitrate d'argent $\frac{N}{10}$.

L'halogène dosé par cet essai est appelé « halogène labile à chaud ». Il représente l'halogène total de substitution. Donc :

% d'halogène de substitution non allylique = % d'« halogène labile à chaud » — % d'halogène allylique.

c) *Dosage de l'halogène d'addition.*

C'est la différence entre l'halogène labile à chaud et l'halogène total.

Application aux triglycérides

Nous avons voulu vérifier que cette méthode, valable pour les esters méthyliques des acides gras, pouvait s'appliquer directement aux triglycérides.

Nous avons donc chloré, dans des conditions identiques, par des quantités équivalentes d'hypochlorite de butyle tertiaire, de l'huile de carthame et les esters méthyliques de ses acides gras. Les différents dosages nous ont donné les résultats reportés dans le *tableau I*.

Les résultats obtenus varient quelque peu, mais les écarts enregistrés sont faibles compte tenu de la précision du dosage. De toute façon, même si le résultat n'est qu'approximatif, il permet de se faire une opinion quant au mode de fixation de l'halogène sur la chaîne grasse.

II. — Analyse quantitative des acides gras par chromatographie en phase gazeuse

Nous n'entrerons pas dans le détail de cette méthode, d'excellents ouvrages ayant été publiés à

Tableau I

Essai		Chlore total %	Chlore allylique %	Chlore de substitution non allylique %	Chlore d'addition %
1	Huile	4,40	3,45	0,85	0,10
	Esters méthyliques	4,45	3,55	0,80	0,10
2	Huile	5,30	4,4	0,7	0,2
	Esters méthyliques	5,5	4,75	0,65	0,1
3	Huile	4,7	3,9	0,6	0,2
	Esters n éthylique	4,6	3,7	0,7	0,2

ce sujet [101, 102, 103]. Pour les analyses d'esters méthyliques ne contenant pas d'isomères conjugués, nous avons utilisé un appareil à détection par catharomètre. Dans ce cas, la phase stationnaire qui nous a donné les meilleurs résultats, comme l'avaient déjà noté plusieurs auteurs [98, 104, 105, 106] a été le succinate de polyéthylène glycol dispersé sur du chromosorb.

L'analyse des esters méthyliques de l'huile de carthame déshydrogénée n'a pu être menée à bien avec le chromatographe à détection par catharomètre à cause du manque de sensibilité. Nous avons eu alors recours à d'autres appareils dont nous dirons quelques mots dans la deuxième partie de cet article (*).

Chromatographie sur couches minces

Cette technique peut être employée pour l'analyse qualitative et quantitative des acides gras, et même des triglycérides [107, 108]. La couche mince est généralement constituée de gel de silice imprégné de nitrate d'argent. Après évaporation de l'éluant, la plaque est pulvérisée avec une solution de dichlorofluorescéine ou de Rhodamine B. Les taches formées sont examinées en lumière ultra-violette.

Spectrophotométrie ultra-violette

Les acides gras polyinsaturés en C 18 possédant des systèmes de liaisons éthyléniques conjugués présentent dans l'ultra-violet des pics d'absorption caractéristiques. Les systèmes conjugués diéniques sont caractérisés par un pic unique situé aux alentours de 233 mμ. Les systèmes conjugués triéniques présentent un pic principal vers 271 mμ et deux contre-pics à 260 et 280 mμ. Les pics dus aux systèmes tétraéniques conjugués sont situés vers 302 et 318 mμ. La longueur d'onde où se trouve le pic principal d'un composé contenant des liaisons éthyléniques conjuguées dépend de l'isomérie de position et de l'isomérie géométrique. Le coefficient d'absorption spécifique de ce composé à la longueur d'onde considérée dépend, en plus, du solvant dans lequel est faite la mesure [5, 7, 9, 65, 109, 110, 111, 112]. Dans ce travail, le solvant de référence utilisé pour l'établissement des spectres d'absorption dans l'ultra-violet a toujours été le cyclohexane « optiquement vide ».

Nous avons noté précédemment que l'huile de carthame soumise à l'halogénation allylique devait conduire, après déshydrohalogénation, à des systèmes conjugués triéniques, tétraéniques et aussi diéniques, du fait de l'acide oléique mono-α-halogéné. Or, dans les courbes spectrales des produits déshydrohalogénés, il ne nous a jamais été possible de mettre en évidence de pic à 233 mμ. Cela ne démontre pas l'absence de tels systèmes. En effet, des mélanges d'huile de bois de Chine et d'huile de ricin déshydratée ont été analysés par spectrophotométrie ultra-violette ; l'examen des courbes spectrales nous a montré que le pic dû aux systèmes diéniques conjugués ne peut pas être mis en évidence si le mélange contient de fortes proportions de systèmes triéniques conjugués :

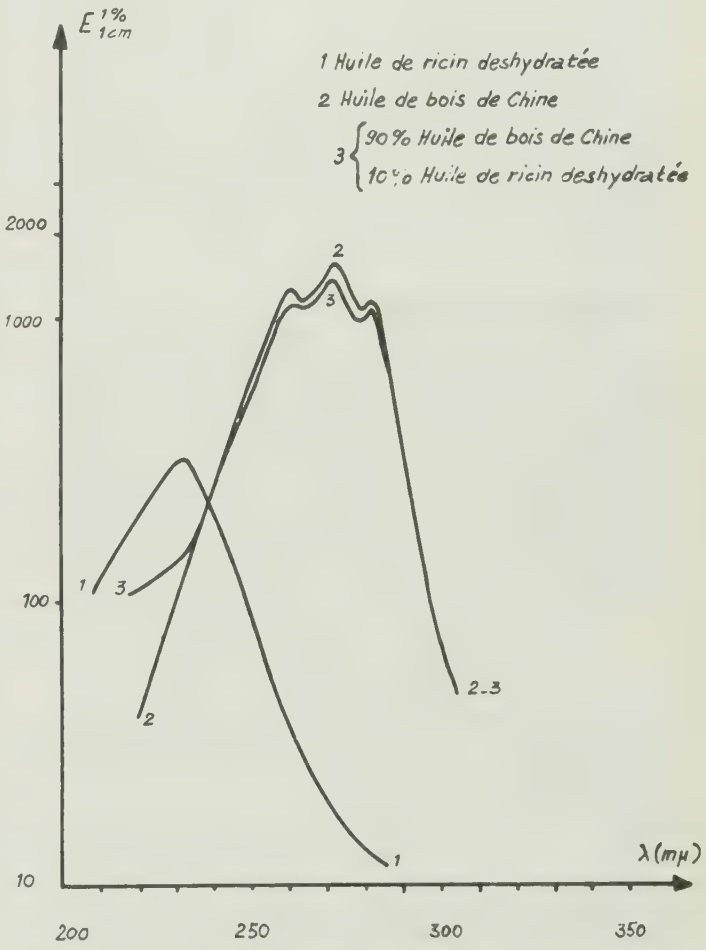


Fig. 1 - Courbes spectrales n° 1

D'autres essais effectués sur des mélanges contenant jusqu'à 25 % d'huile de ricin déshydratée donnent des résultats analogues.

L'examen des spectres ultra-violets ne nous permettra donc pas l'analyse qualitative des systèmes conjugués diéniques dans les huiles déshydrogénées.

Spectrophotométrie infra-rouge

Cette technique sera utilisée pour mettre en évidence les isomères géométriques présents dans le produit final. L'interprétation d'un spectre infra-

* Publiée le mois prochain.

rouge des esters méthyliques d'une huile de carthame déshydrogénée sera donnée dans la deuxième partie de cet article.

Détermination de la couleur des huiles

Les diverses techniques permettant d'évaluer la couleur des huiles peuvent être classées èn deux groupes.

Méthodes subjectives.

Elles font appel à l'appréciation d'un observateur et consistent à comparer l'échantillon à une gamme d'étalons colorés. Ces méthodes ont, certes, des défauts (instabilité des solutions, erreurs dues à l'observateur) mais présentent l'avantage d'être très rapides.

Méthodes objectives.

L'œil de l'opérateur est remplacé par un photocolorimètre. Parmi les nombreuses méthodes proposées, les « mesures trichromatiques » permettent une définition rapide de la couleur des huiles (113). Les transmissions T des échantillons à analyser sont mesurées à quatre longueurs d'onde : 444 mμ, 495 mμ, 552 mμ, 624 mμ dans des cuves de 1 cm, le tétrachlorure de carbone servant de référence. Les résultats sont introduits dans les équations :

$$X = 0{,}46\ T_{624} + 0{,}33\ T_{552} + 0{,}19\ T_{444}$$
$$Y = 0{,}20\ T_{624} + 0{,}63\ T_{552} + 0{,}17\ T_{495}$$
$$Z = 0{,}24\ T_{495} + 0{,}94\ T_{444}$$

X, Y, Z représentent les coordonnées spatiales qui conduisent aux « coefficients trichromatiques » en représentation plane :

$$x = \frac{X}{X+Y+Z};\ y = \frac{Y}{X+Y+Z};\ z = \frac{Z}{X+Y+Z}$$

Dans notre travail, les couleurs des huiles seront la plupart du temps données par comparaison avec l'échelle Gardner. Quelques déterminations ont été effectuées par mesures trichromatiques afin de définir parfaitement la couleur de certains produits.

Notons que les solutions étalons de l'échelle Gardner sont obligatoirement définies par leurs caractéristiques trichromatiques. Le *tableau II* donne la correspondance entre les étalons Gardner et les coordonnées trichromatiques.

Energie d'activation des huiles siccatives

La vitesse de polymérisation des huiles siccatives dépend de la température à laquelle est effectuée

Tableau II

Numéro de l'étalon Gardner	x	y	Y
1	0,3177	0,3303	98,6
2	0,3233	0,3352	97,9
3	0,3329	0,3452	96,3
4	0,3437	0,3044	94,6
5	0,3558	0,3840	93,1
6	0,3767	0,4061	90,7
7	0,4044	0,4352	86,8
8	0,4207	0,4498	82,8
9	0,4343	0,4640	78,7
10	0,4503	0,4760	71,0
11	0,4842	0,4818	59,4
12	0,5077	0,4638	49,3
13	0,5892	0,4458	35,9
14	0,5646	0,4270	26,9
15	0,5857	0,4089	19,7
16	0,6047	0,3921	14,7
17	0,6290	0,3701	7,9
18	0,6477	0,3521	2,5

cette réaction, et le coefficient de vitesse sera identique à celui de l'équation d'Arrhenius :

$$k = k_0\ e^{-\frac{W}{RT}}$$

où T représente la température en degrés Kelvin.

W est l'énergie d'activation qui ne dépend que de la nature chimique de l'huile.

R est la constante des gaz parfaits.

Pour déterminer W et k_0, il est nécessaire d'effectuer la polymérisation au moins à deux températures différentes. En effet :

à la température T_1, $k_1 = k_0\ e^{-\frac{W}{RT_1}}$

à la température T_2, $k_2 = k_0\ e^{-\frac{W}{RT_2}}$

d'où $\frac{k_1}{k_2} = e^{\frac{W}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)}$

soit en passant aux logarithmes décimaux :

$$2{,}3\ (\log k_1 - \log k_2) = \frac{W}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$\text{et } W_{cal/mole} = 4{,}56 \cdot 10^{-3}\ \frac{\log k_1 - \log k_2}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}$$

Or les valeurs k_1 et k_2 sont facilement accessibles [114] :

$$k_1 = \log \frac{\eta_2 - \log \eta_1}{t_2 - t_1}$$ à la température T_1

où η_1 et η_2 sont les viscosités exprimées en Poises aux temps respectifs t_1 et t_2 exprimés en minutes. La connaissance de l'énergie d'activation permet d'évaluer efficacement la réactivité des huiles siccatives.

(*A suivre.*)

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] W. J. Dann, T. H. Moore. — *Biochem. J.*, 1933, **27**, 1166.

[2] W. J. Dann, T. H. Moore. — *Biochem. J.*, 1935, **29**, 138.

[3] J. C. Cowan, *J. Am. Oil Chem.* Soc., 1950, **27**, 495.

[4] J. C. Cowan. — *Ind. Eng. Chem.*, 1949, **41**, 298.

[5] J. H. Mitchell, H. R. Kraybill, F. P. Zscheille. — *Ind. Eng. Chem.*, 1943, **15**, 1.

[6] J. D. von Mikush. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 1580.

[7] P. L. Nichols, S. F. Herb, R. W. Riemenschneider. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 247.

[8] G. Wolff et J. P. Wolff. — « Documents d'analyse chimique ». II. Méthodes d'analyse et de contrôle industriel des matières grasses, Dunod, Paris, 1953, p. 96.

[9] G. O. Burr, E.S. Miller. — *Chem. Rev.*, 1941, **39**, 419.

[10] F. A. Vadenheuvel, G. H. Richardson. — *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1953, **30**, 104.

[11] S. F. Herb, R. W. Riemenschneider. — *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1952, **29**, 456.

[12] T. F. Bradley, D. Richardson. — *Ind. Eng. Chem.*, 1942, **34**, 237.

[13] W. C. Spitzer, R. F. Ruthruff, W. I. Walter. — *Am. Paint. J.*, 1941, **26**, 11.

[14] C. R. Scholfield, J. C. Cowan. — *J. Am. Oil Chem. Soc*, 1959, **36**, 631.

[15] J. P. Friedich, H. M. Teeter, J. C. Cowan, G. E. Mac. Manis. — *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1961, **38**, 329.

[16] J. Baltes, F. Weghorst. — *Fette Seifen Anstrichmittel*, 1961, **63**, 413.

[17] F. Weghorst, J. Baltes. — *Fette Seifen Anstrichmittel*, 1965, **67**, 447.

[18] P. Sabatier. — *Ber.*, 1911, **44**, 1934.

[19] C. W. Moore. — *J. Soc. Chem. Ind.*, 1919, **38**, 320 T.

[20] H. A. Levey. — *Brevet américain* 1 374 589 (1921).

[21] H. I. Watermann, M., J. von Tussenbroek. — *Cehm. Veekhlad*, 1929, **26**, 556. *Chem. Veekhlad*, 1930, **27**, 146.

[22] J. A. Van Dijk. — *Allgem. Oel und fett Z tg.*, 1931, **28**, 277.

[23] S. B. Radlove, H. M. Teeter, W. H. Bond, J. C. Cowan, J. P. Kass. — *Ing. Eng. Chem.*, 1946, **38**, 997.

[24] R. Massoni. — Thèse d'ingénieur-docteur « Contribution à l'étude de la formation de systèmes conjugués dans les corps gras ». Imprimerie Declume, Lons-le-Saulnier, 1952.

[25] R. Rigamonti, F. Grosa. — *Oléaria*, 1953, **7**, 183.

[26] R. I. Terril. — *Oil and Soap*, 1946, **23**, 339.

[27] L. B. Falkenburg, W. M. de Jong, D. P. Hanke, S. B. Radlove. — *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1948, **25**, 1.

[28] Brevets américains, 2 411 111, 2 411 112, 2 411 113, 2 498 113.

[29] Brevets français 967 390 (1950).

[30] H. I. Watermann, C. van Vlodrop. — *J. Soc. Chem. Ind.*, 1936, **55**, 320 T et 33 T.

[31] Brevet britannique 544 482 (1942).

[32] A. Keuzenkamp, J. Van Steenis, H. I. Watermann, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1949, **26**, 479.

[33] R. Rigamonti, E. Spaccamela Marcheti. — *Peintures, Pigments, Vernis*, 1957, **33**, 801.

[34] K. H. Take Mura, L. A. Gold Blatt. — *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1957, **34**, 15.

[35] Y. Watanabe. — *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1960, **33**, 1319.

[36] W. C. Forbes, H. A. Neville. — *Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 55.

[37] P. D. Boone. — Brevet américain, 2 308 152 (1943).

[38] F. Krafft. — *Ber.*, 1888, **21**, 2731.

[39] Brevet allemand 529 557 (1931).

[40] Anonyme. — *The Oil and Colour Journal*, 1948, **113**, 254.

[41] Brevet français 831 570 (1938).

[42] Brevet américain 2 140 271 (1938).

[43] Brevet français 830 494 (1938).

[44] Brevet américain 2 261 683 (1941).

[45] Brevets suisses 211 310, 214 100 (1940).

[46] Brevet américain 2 380 720 (1945).

[47] Brevet américain 2 415 929 (1947).

[48] Brevet américain 2 433 077 (1947).

[49] Brevet néerlandais 47 417 (1939).

[50] A. S. Rajadhyaksha, K. K. Dole. — *Indiam J. Appl. Chem.*, 1958, **21**, 95.

[51] Brevet américain 2 195 225 (1940).

[52] Brevet canadien 428 728 (1945).

[53] Brevet canadien 428 786 (1945).

[54] G. Champetier, H. Rabate, — *Chimie des Peintures, Vernis et Pigments*, Tome I, Paris, Dunod, 1956, p. 66.

[55] Brevet canadien 480 456 (1952).

[56] Crowde, Elm. — *Ind. Eng. Chem.*, 1949, **41**, 1771.

[57] M. Naudet, P. Desnuelle. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1951, 655 M.

[58] R. Erastova. — *Bull. Acad. Sc. U.R.S.S., série chimique*, 1938, **3**, 601.

[59] Ziegler, A. Spath, E. Schaaf, M. Schumann, E. H. Winkelmann. — *Ann. Chem.*, 1942, **551**, 80.

[60] E. Ucciani. — Thèse de doctorat ès-Sciences « Contribution à l'étude de l'halogénation allylique de la chaîne octadécénique », Imprimerie Louis-Jean, GAP, 1962.

[61] H. M. Teeter, J. E. Jackson. — *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1949, **26**, 535.

[62] D. D. Nanavati, B. Nath, J. S. Aggarwal. — *Chemistry and Industry*, janvier 1956, p. 82.

[63] M. Naudet, A. M. Siouffi, A. Moretti, E. Ucciani. — *Bull. Soc. Chim. France*, — 1964, p. 741.

[64] D. Sutton, J. Dutta. — *J. Chem. Soc.*, — 1949, p. 939.

[65] A. Vasquez Roncero, J. Huesa. — *Grasas y Aceites*, 1958, **9**, 3.

[66] M. Julia. — « Mécanismes électroniques en chimie organique », 2e édition, 1963, Gauthiers Villons, 55 quai des Grands-Augustins, Paris-3e.

[67] A. Guillemonat, G. Peiffer, J. C. Traynard, A. Leger. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1964, p. 1 192.

[68] H. M. Teeter. — *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1948, **25**, 243.

[69] H.M. Teeter, R.C. Bachmann, E.W. Bell, J. C. Cowan. — *Ind. Eng. Chem.*, — 1949, **41**, 849.

[70] E. W. Bell, H. M. Teeter. — *J. Am. Oil Chem. Soc.*, — 1950, **27**, 102.

[71] H. M. Teeter, R. A. Myren. — *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1952, **29**, 367.

[72] H. M. Teeter, E. W. Bell, L. C. Woods. — *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1952, **29**, 401.

[73] D. D. Nanavati, B. Nath, J. S. Aggarwal. — *J. Am. Oil Chem. Soc.*, — 1959, **36**, 226.

[74] M. Naudet, E. Ucciani. — *Bull. Soc. Chim. France*, — 1959, p. 798.

[75] E. Ucciani, M. Naudet. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1960, 1151.

[76] E. Ucciani, J. Choutteau, M. Naudet. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1960, p. 1511.

[77] E. Ucciani, M. Naudet. — *Bull. Soc. Chim. France*, — 1962, p. 871.

[78] E. Ucciani, M. Naudet. — *Bull. Soc. Chim. France*, — 1963, p. 28.

[79] D. E. Winkler. — *J. Polymer Sci.*, — 1959, **35**, 3.

[80] B. Tchoubar. — « Les mécanismes réactionnels en chimie organique ». Monographies Dunod, — Paris.

[81] J. P. Roth, P. Rempp, J. Parrod. — *J. Polymer Sci. Part. C, Polymer Symposia nº IV*, Paris, 1963, p. 1347.

[82] G. R. van Atta, D. F. Houston, W. C. Dietrich. — *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1947, **23**, 149 et 210.

[83] M. Naudet, P. Desnuelle. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1955, p. 563.

[84] M. Naudet, P. Desnuelle. — *Bulletin d'Information de l'I.T.E.R.G.*, — 1953, p. 490.

[85] M. Schmid, A. Lehman. — *Helv. Chim. Acta*, 1950, **33**, 1494.

[86] C. Sadron, J. Parrod, J. P. Roth. — *C. R. Acad Sciences*, mars 1960, **250**, 2206.

[87] J. P. Roth, P. Rempp, J. Parrod. — *C. R. Acad. Sciences*, novembre 1960, **250**, 2356.

[88] J. P. Roth, P. Rempp, J. Parrod. — *C. R. Acad. Sciences*, novembre 1962, **250**, 2970.

[89] R. P. Holysz. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 4432.

[90] C. Pinazzi, H. Gueniffey, J. Brossas. — *C. R. Acad. Sciences*, — mai 1964, **258**, 4982.

[91] F. Münzel. — Brevet suisse 193 931, 1938.

[92] A. Kergomard. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1961, p. 2360.

[93] J. M. Geneste, A. Kergomard. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1963, p. 470.

[94] G. et J. P. Wolff. — *Rev. Franç. Corps gras*, 1960, p. 73.

[95] L. D. Mietcalfe, A. A. Schmitz. — *Anal. Chem.*, 1961, **33**, 363.

[96] A. Liberti, G. P. Cartoni, U. Palotta. — *Annales chimiques de l'Université de Messine, Italie.*

[97] A. Jart. — *Oléagineux*, nov. 1959, p. 651.

[98] A. Prevot. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1962, p. 667.

[99] G. Gehrke, D. Goerlitz. — *Anal. Chem.*, 1963, **35**, 76.

[100] G. Charlot. — « Les méthodes de la Chimie analytique », Masson & Cie, — 4e édition, Paris, — 1961, p. 574.

[101] A. I. M. Keulemans. — « *Gas Chromatography* », 2e édition, — 1957, Reinhold Publishing Corporation New York.

[102] E. Lederer. — « Chromatographie en Chimie organique et biologique », vol. I, — Collection « Monographie de Chimie organique », II, Masson & Cie, — Paris, — 1959.

[103] C. S. G. Philips. — « *Gas Chromatography* », *Butters-Worths Scient. Publication*, — London, — 1956.

[104] S. R. Lipsky, R. A. Landowne, J. E. Lovelock. — *Analytical Chemistry*, 1959, **31**, 852.

[105] W. E. Link, H. M. Hickman, R. A. Morissette. — *J. Am. Oil Chem. Soc.*, — 1959, **36**, 300.

[106] B. M. Craig, L. Murty. — *J. Am. Oil Chem. Soc.*, — 1959, **36**, 549.

[107] C. B. Barrett, M. S. Dallas, F. B. Padley. — *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, 1963, **40**, 580.

[108] K. Randerath. — « Chromatographie sur couches minces », Gauthiers-Villars, — Paris, — 1964.

[109] C. Cartoni, A. Liberti, G. Ruggieri. — *La Rivista Italiana delle sostanze grasse*, 1963, **40**, 482.

[110] Référence nº 8, p. 97.

[111] P. Desnuelle, R. Massoni. — *Peintures-Pigments-Vernis*, 1952, **28**, 372.

[112] R. T. Holman, W. O. Lundberg, T. Malkin. — « Progress in the chemistry of fats and other lipids », vol. IV, p. 238 à 242. Pergamon Press, — London, — New-York, —

[113] E. Sambuc. — Thèse de docteur-ingénieur. « Contribution à l'étude de la détermination de la couleur des huiles », imprimerie Louis-Jean, — Gap, 1958.

[114] G. H. Hutchinson — *Journal of the Oil and Colour Chemist's Association*, avril 1959, **42**, 283.

Contribution à l'étude de la création des systèmes conjugués dans les corps gras par déshydrogénation indirecte.

par J. DENISE

2ème Partie

ÉTUDE DE LA DÉSHYDROGÉNATION PAR HALOGÉNATION ALLYLIQUE ET DÉSHYDROHALOGÉNATION

Nous avons vu que, par action de certains agents d'halogénation sur une chaîne grasse insaturée, la majeure partie de l'halogène se fixe en α de la liaison éthylénique. Il a été signalé que le N-bromosuccinimide et le N-bromophtalimide sont, et de loin, les réactifs les plus spécifiques de la position allylique Dans notre travail, nous leur avons pourtant préféré l'hypochlorite de butyle tertiaire pour plusieurs raisons :

— le succinimide, le phtalimide et le brome sont des matières premières très chères quand on les compare à l'alcool butylique tertiaire et au chlore.

— la réaction de chloruration est simple et peut être facilement menée sur une grande échelle.

Il y a cependant quelques précautions à prendre avec l'H.C.B.T. (1) C'est un composé instable qui, sous l'effet d'une augmentation de température ou d'une exposition à la lumière libère du chlore par une réaction exothermique, donc autocatalytique. Pour pallier à cet inconvénient, il suffit de conserver le produit à l'abri de la lumière à une température inférieure à 4°C. Divers corps gras ont été soumis à l'action de l'H.C.B.T. : l'huile de carthame, l'huile de ricin et ses dérivés (en particulier l'huile de ricin déshydratée) et l'huile de carthame partiellement isomérisée. Ces trois huiles n'ont semble-t-il jamais été étudiées dans le cas qui nous intéresse ; elles présentent de plus l'avantage de ne pas contenir de chaînes linoléniques.

L'huile de carthame a pris depuis 1957 aux États-Unis, et depuis 1963 en France une grande importance industrielle dans le domaine des liants pour peintures. Sa composition en acides gras est très particulière : acide linoléique plus de 75 %, acide oléique 12 % environ, acides saturés 10 à 11 %, acide linolénique moins de 0,5 %. Par halogénation allylique suivie de déshydrohalogénation, la chaîne oléique fournira des systèmes conjugués diéniques et triéniques tandis que la chaîne linoléique donnera dans les mêmes conditions des systèmes triéniques et tétraéniques conjugués. Il est bien évident qu'à côté de ces produits intéressants se formeront aussi des dérivés secondaires gênants tels que polymères, dérivés cycliques, dérivés non déshydrohalogénés.

Dans le cas de l'huile de ricin, l'acide ricinoléique qui représente au moins 85 % des acides gras totaux, devrait conduire par halogénation allylique suivie de déshydratation et de déshydrohalogénation, à la formation de systèmes triéniques conjugués. L'échec des essais réalisés sur l'huile de ricin nous a amenés à effectuer la réaction sur de l'huile de ricin déshydratée.

(1) Dans la partie pratique, nous emploierons les abréviasuivantes :
— H.C.B.T. : Hypochlorite de butyle tertiaire
— H.B.B.T. : Hypobromite de butyle tertiaire

Le dernier composé étudié a été une huile de carthame partiellement « isomérisée » dont la composition en acides gras n'est pas sans rappeler celle de l'huile de ricin déshydratée.

Le présent chapitre a été divisé en six paragraphes. Dans le premier, nous avons étudié la chloruration de l'huile de carthame par l'H.C.B.T. Le second relate les différents essais de déshydrohalogénation de l'huile de carthame chlorée. Le troisième est consacré à l'étude de la réaction de l'H.B.B.T. sur l'huile de carthame : bien que cet agent d'halogénation ne puisse, à notre avis, recevoir d'application industrielle, tout au moins dans un cas comme celui-ci, nous avons pensé qu'il serait intéressant à étudier puisque c'est un produit nouveau qui, jusqu'à présent, a été peu employé. Dans le quatrième paragraphe, l'halogénation allylique suivie de déshydrohalogénation sera appliquée à l'huile de ricin et ses dérivés ainsi qu'à une huile de carthame partiellement isomérisée. Le cinquième donnera un aperçu des difficultés rencontrées lors de l'analyse des dérivés déshydrogénés. Enfin, dans le sixième nous avons donné quelques aspects thermiques des huiles déshydrogénées.

1. — ETUDE DE LA CHLORURATION DE L'HUILE DE CARTHAME PAR L'HYPOCHLORITE DE BUTYLE TERTIAIRE

Lors de la déshydrohalogénation, l'halogène fixé en -α d'une liaison éthylénique fournit une nouvelle double liaison en position conjuguée. D'autre part, des essais préliminaires nous ont montré que, si on mélange à une température donnée de l'huile de carthame et de l'H.C.B.T. et qu'on laisse la réaction s'effectuer d'elle-même sans chercher à contrôler la température, l'huile chlorée obtenue a une couleur Gardner de l'ordre de 9 à 10.

Nous avons donc fait varier plusieurs facteurs susceptibles d'augmenter le rapport :

$$\frac{\%\ \text{chlore allylique}}{\%\ \text{chlore fixé}}$$

tout en fournissant un produit chloré dont la couleur Gardner ne dépasse pas 5.

L'huile de carthame utilisée avait les caractéristiques suivantes :

— Couleur Gardner	2
— Indice de réfraction à 20°C	1,4767
— Viscosité à 20°C	54 centistokes
— Indice d'iode (WIJS)	146,5

Composition en acides gras (déterminée par chromatographie en phase gazeuse des esters méthyliques) :

— Palmitique	8 %
— Stéarique	2,5 %
— Oléique	12,5 %
— Linoléique	77 %
— Linolénique	trace

Caractéristiques du spectre ultra-violet :

$$E^{1\ \%}_{1\ cm}$$ à 232 mμ : 4
à 238 mμ : 3,5
à 270 mμ : 1

A — Influence de la quantité d'H.C.B.T. mise en jeu.

Dans un ballon de 100 ml à 3 tubulures, muni d'un agitateur efficace, d'une arrivée d'azote, d'un thermomètre au $\frac{1}{10}$ de degré et d'un réfrigérant à reflux, on introduit 30 g de la substance à chlorer et la quantité désirée d'H.C.B.T. L'appareil placé dans un bain réglé à 20° ± 0,1°. La température du mélange réactionnel est maintenue à 20° ± 0,2° pendant toute la durée de l'opération, ce qui nécessite une agitation très violente puisque la réaction est exothermique. L'appareil est placé à l'abri de la lumière solaire directe. Au fur et à mesure que s'effectue la réaction, la couleur du mélange s'éclaircit et l'odeur de l'H.C.B.T. est remplacée par celle de l'alcool butylique tertiaire formé. La durée de l'opération varie entre 5 et 8 heures. La fin de la réaction est caractérisée par le fait qu'une prise de 0,5 ml du mélange, additionnée d'acide acétique et d'iodure de potassium, ne libère plus d'iode. A ce moment, la masse réactionnelle est transvasée dans un ballon muni d'une prise de vide et d'un capillaire. L'alcool butylique formé est alors entraîné sous vide partiel avec entrée d'azote.

Les équivalents ont été calculés en supposant que l'H.C.B.T. ne réagit que sur les chaînes oléiques et linoléiques et qu'il ne se fixe qu'un seul atome de chlore par chaîne grasse insaturé. Des essais ont été menés parallèlement sur de l'huile de carthame et sur les esters méthyliques des acides gras de cette huile. Nous avons fait réagir de 0,2 à 1,5 équivalent d'H.C.B.T. par chaîne grasse insaturée. Les résultats sont groupés dans les *tableaux* III, IV, V, VI, et représentés graphiquement *(fig. 2)*.

Eq. d'H.C.B.T. mis en jeu	Couleur Gardner	I.J. (WIJS)	1 % E 1 cm a 238 mμ	Chlore mis en jeu %	Chlore fixé %	Chlore allylique %	Chlore de substitution non allylique %	Chlore d'addition %
Esters méthyliques de départ	< 1	153	1,7	0	0	0	0	0
0,5	< 1	123	135	4,89	4,45	3,55	0,8	0,10
0,7	< 1	114	260	6,85	5,50	4,75	0,65	0,10
0,9	1-2	104	—	8,8	7,9	6,2	1,35	0,35

Tableau III

Essais effectués sur les esters méthyliques

Equivalents d'H.C.B.T.	Chlore fixé (1) %	Chlore (2) allylique %	Chlore de substitution non allylique (2) %	Chlore d'addition (2) %
0,5	91	80	18	3
0,7	80,5	86	11,5	2,5
0,9	90	79	17	4

Tableau IV

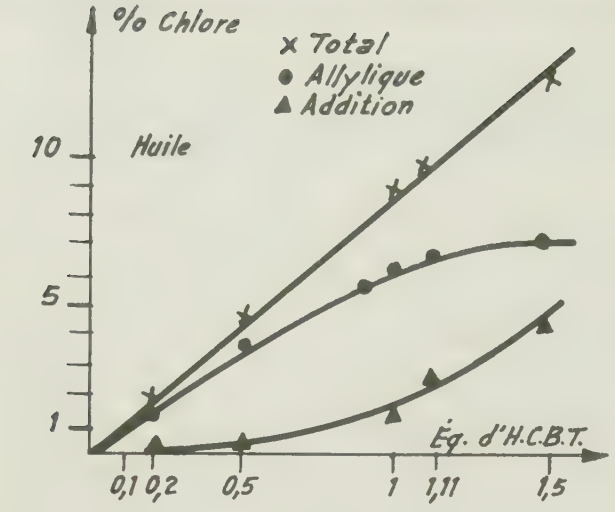
(1) Par rapport au chlore mis en jeu

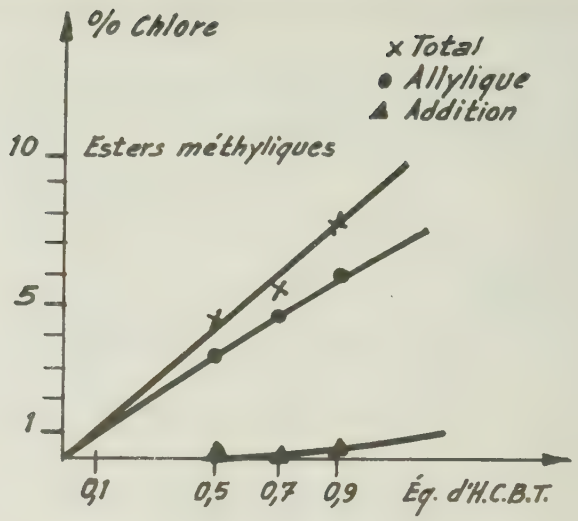
(2) par rapport au chlore fixé.

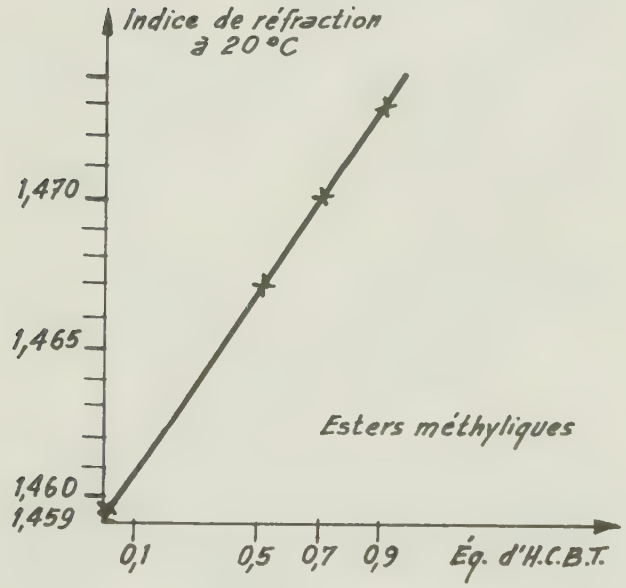
Tableau V

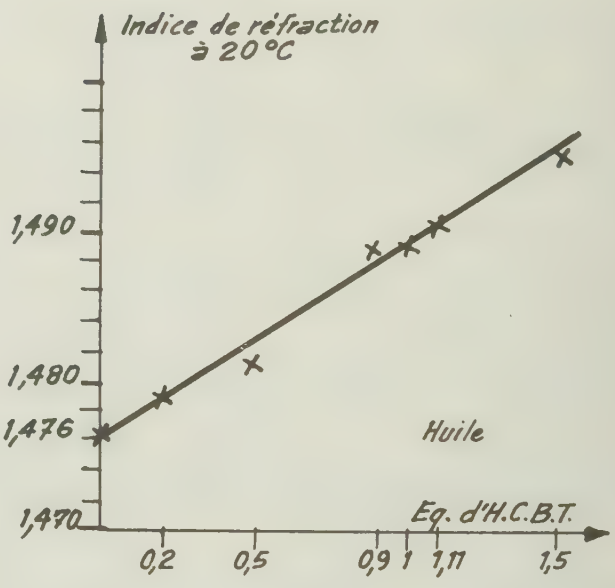
Essais effectués sur l'huile de carthame

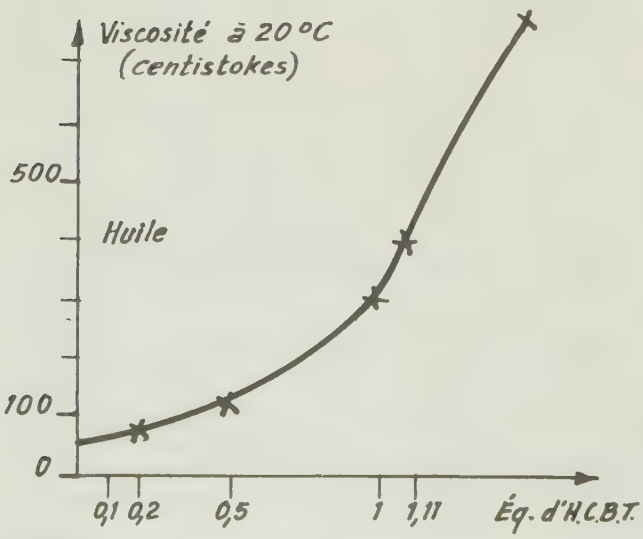
Eq. d'H.C.B.T. mis en jeu	Couleur Gardner	I.J. (WIJS)	1 % E 1 cm a 238 mμ	Chlore mis en jeu %	Chlore fixé %	Chlore allylique %	Chlore de substitution non allylique %	Chlore d'addition %
Huile de Carthame	2	147	3,5	0	0	0	0	0
0,2	2	143,6	50	1,92	1,75	1,35	0,35	0,05
0,5	2	—	180	4,92	4,4	3,45	0,85	0,1
1	4	101,8	250	9,86	8,7	6,2	1,2	1,3
1,11	4-5	90	285	10,9	9,4	6,5	0,5	2,4
1,5	6-7	88	260	14,8	12,5	7,1	1,1	4,3


% Chlore
x Total
● Allylique
▲ Addition
Huile
10
5
1
0,1 0,2 0,5 1 1,11 1,5
Éq. d'H.C.B.T.


% Chlore
x Total
● Allylique
▲ Addition
Esters méthyliques
10
5
1
0,1 0,5 0,7 0,9
Éq. d'H.C.B.T.


Indice de réfraction
à 20 °C
1,470
1,465
1,460
1,459
Esters méthyliques
0,1 0,5 0,7 0,9
Éq. d'H.C.B.T.


Indice de réfraction
à 20 °C
1,490
1,480
1,476
1,470
Huile
0,2 0,5 0,9 1 1,11 1,5
Éq. d'H.C.B.T.


Viscosité à 20 °C
(centistokes)
500
100
0
Huile
0,1 0,2 0,5 1 1,11
Éq. d'H.C.B.T.

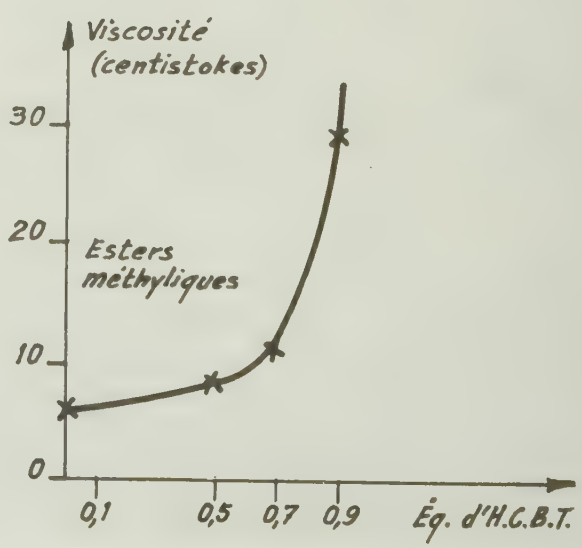

Viscosité
(centistokes)
30
20
10
0
Esters
méthyliques
0,1 0,5 0,7 0,9
Éq. d'H.C.B.T.

Fig. 2

TABLEAU VI

EQUIVALENTS D'H.C.B.T.	CHLORE FIXÉ (1) %	CHLORE (2) ALLYLIQUE %	CHLORE DE SUBSTITUTION NON ALLYLIQUE (2) %	CHLORE D'ADDITION (2) %
0,2	91,2	77,2	20	2,8
0,5	91	78,5	19	2,5
1	88,2	70	14	16
1,11	86	69,2	5,3	25,5
1,5	85	57	8,8	34,2

(1) Par rapport au chlore mis en jeu.
(2) Par rapport au chlore fixé.

Interprétation des résultats

Les tableaux et courbes des pages précédentes montrent que lorsque la quantité d'H.C.B.T. mise en jeu est augmentée :

— L'indice de réfraction et la viscosité de l'huile chlorée augmentent.

— L'indice d'iode diminue, ce qui est normal étant donné que d'une part une fraction de l'halogène se fixe sur les liaisons éthyléniques et que d'autre part l'halogénation allylique est accompagnée d'une isomérisation tendant à placer les liaisons maloniques de l'acide linoléique en position conjuguée donc difficilement accessibles par la méthode de WIJS.

— Le rendement de chloruration

$$\frac{(\text{Chlore fixé})}{\text{Chlore mis en jeu}} \times 100$$

diminue.

— La proportion de chlore de substitution diminue alors que celle de chlore d'addition augmente.

— Enfin, quand on fait varier la quantité d'H.C.B.T. mise en jeu de 0,2 à 1,5 équivalent, la couleur Gardner passe de 2 à 7 dans le cas de l'huile de carthame.

Les spectres U.V. correspondant aux huiles chlorées sont caractérisés par un pic d'absorption unique situé vers 238 mμ. Ce pic doit vraisemblablement correspondre au motif :

$$— CH = CH — CH = CH — CHCl —$$

L'effet de bathochrome de l'atome de chlore allylique provoque le déplacement du maximum d'absorption, dû aux deux liaisons éthyléniques conjuguées, de 233 à 238 mμ (*fig. 3*).

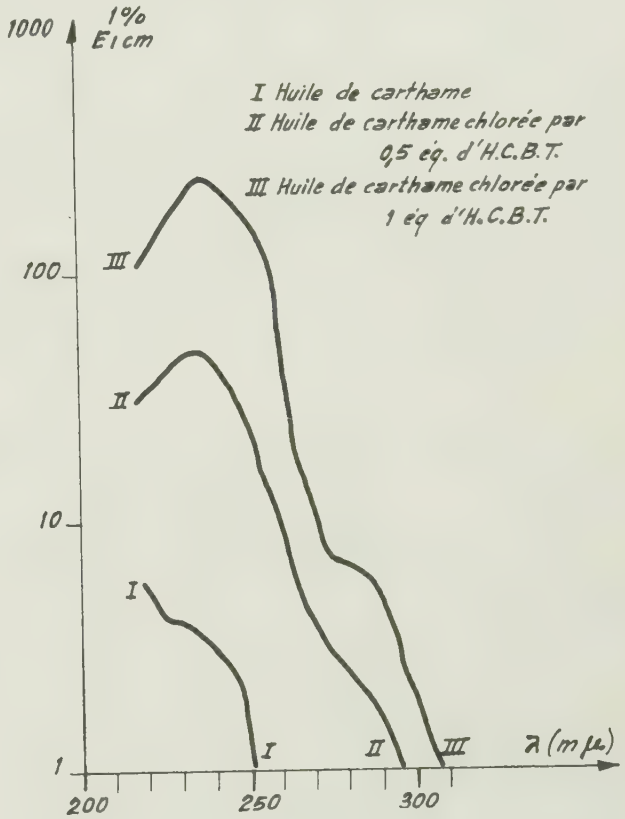


Fig. 3. — Courbes spectrales.

B — INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE.

Les réactions ont été effectuées à l'abri de la lumière solaire directe en faisant agir 0,5 équivalent d'H.C.B.T. par chaîne grasse insaturée. Les températures ont été maintenues constantes pendant toute l'opération. Des essais ont été menés parallèlement sur l'huile de carthame et sur les esters méthyliques de ses acides gras. Les résultats obtenus sont rapportés dans les *tableaux* VII, VIII, IX, X.

Il semble donc que l'augmentation de la température entraîne une élévation de l'indice de réfraction et du coefficient spécifique à 238 mμ. L'élévation de température semble orienter la substitution vers la position allylique (ce qui est très net dans le cas des esters méthyliques), et augmente la vitesse de réaction : une opération effectuée à 40°C est terminée en 2 heures et demi alors qu'il faut plus de 4 heures à 20°C. Enfin notons que la couleur passe de 2 à 6 dans l'échelle Gardner lorsque la température de réaction s'élève de 20 à 40°C.

Tableau VII

Cas des esters méthyliques

Température de la réaction en °C	n_D^{20}	I.J. (WIJS)	1 % E 1 cm à 238 mμ	Chlore mis en jeu %	Chlore fixé %	Chlore allylique %	Chlore de substitution non allylique %	Chlore d'addition %
20	1,4670	123	135	4,89	4,45	3,55	0,8	0,10
30	1,4671	120,5	168	4,89	4,5	3,7	0,7	0,10
40	1,4676	121	175	4,89	4,5	4	0,4	0,10

Tableau VIII

Température de la réaction en °C	Chlore fixé (1) %	Chlore (2) allylique %	Chlore de substitution non allylique (2) %	Chlore d'addition (2) %
20	91	80	18	2
30	92	82	15,5	2,5
40	92	88	9,5	2,5

(1) Par rapport au chlore mis en jeu.
(2) Par rapport au chlore fixé.

Tableau X

Température en °C	Chlore fixé (1) %	Chlore (2) allylique %	Chlore de substitution non allylique(2) %	Chlore d'addition (2) %
20	91	78,5	19	2,5
30	95	77	14,5	8,5
40	95	83	12,5	4,5

(1) Par rapport au chlore mis en jeu.
(2) Par rapport au chlore fixé.

Tableau IX

Essais effectués sur l'huile de carthame

Température en °C	Couleur Gardner	n_D^{20}	I.J. (WIJS)	1 % E 1 cm à 238 mμ	Chlore mis en jeu %	Chlore fixé %	Chlore allylique %	Chlore de substitution non allylique %	Chlore d'addition %
20	2	1,4818	—	180	4,92	4,4	3,45	0,85	0,1
30	3-4	1,4840	125,5	—	4,92	4,7	3,60	0,7	0,4
40	5-6	1,4852	122,7	210	4,92	4,7	3,90	0,6	0,2

C — Cinétique de la réaction de chloruration a température constante.

Nous avons fait réagir 17 g d'H.C.B.T. sur 60 g d'huile de carthame. La température de la réaction a été maintenue à 20°C ± 0,2°C. Au bout d'un temps déterminé, on dose l'H.C.B.T. restant dans une prise de 5 ml de mélange réactionnel : la prise d'essai est versée dans un mélange contenant 10 ml d'iodure de potassium à 10 % et 10 ml d'acide acétique concentré. L'iode libéré est dosé par du thiosulfate. La *figure* 4 rapportant les résultants obtenus ne laisse aucun doute sur la nature radicalaire de la réaction. Après une période d'initiation qui se traduit sur la courbe par un palier, la vitesse de réaction augmente fortement.

(c'est à ce moment que la réaction devient exothermique) ; ensuite la vitesse diminue et la concentration de l'H.C.B.T. dans le mélange tend asymptotiquement vers zéro. La durée de la période d'initiation dépend essentiellement des conditions opératoires ; une simple exposition à la lumière solaire directe diminue considérablement la longueur du palier (courbe II).

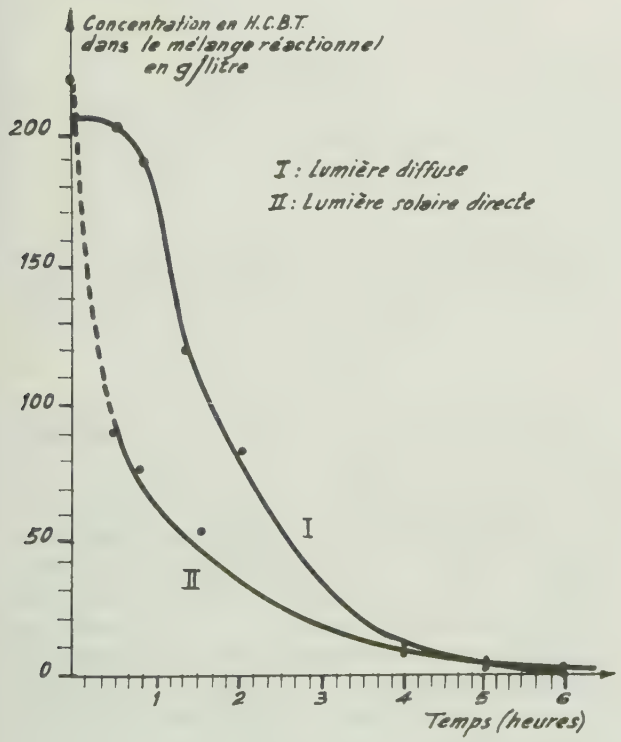


Fig. 4.

D — Influence des solvants.

La réaction a été conduite à 25°C sous azote, à la lumière diffuse. Nous avons fait réagir 5 g d'H.C.B.T.

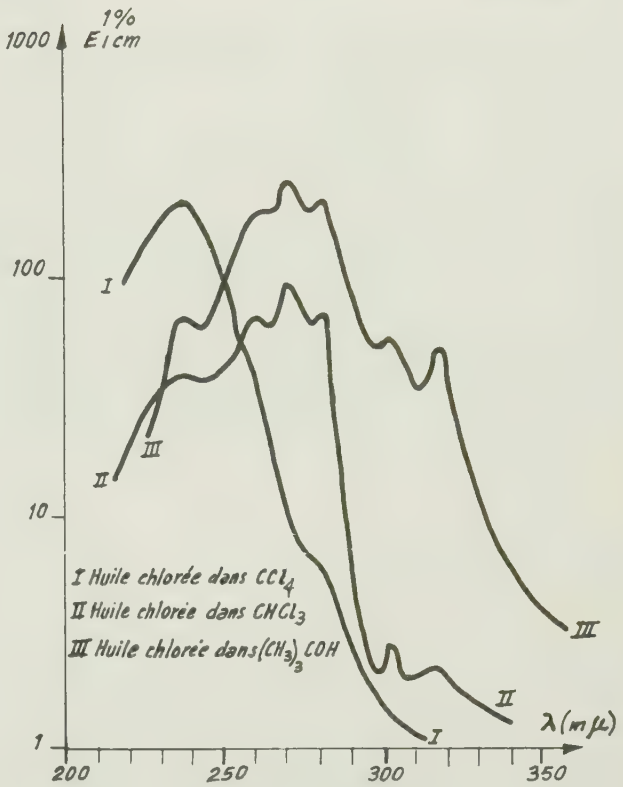


Fig. 5. — Courbes spectrales.

sur 15 g d'huile. La concentration de l'huile dans le solvant était de 10 % en poids. La fin de réaction a été repérée par le test à l'iodure de potassium. En fin d'opération, les solvants sont évaporés sous vide à température ordinaire. Les *tableaux* XI et XII résument les résultats obtenus.

Interprétation des résultats

Il apparaît tout d'abord que la vitesse de réaction augmente avec la polarité du solvant ; toutefois, quel que soit celui-ci, la réaction est beaucoup plus lente que lorsqu'elle est effectuée sur l'huile seule, ce qui est aisément expliquable, puisque, la dilution du réactif, diminue ses chances de rencontre avec les chaînes grasses. Dans le tétrachlorure de carbone, (solvant non polaire) les résultats sont comparables à ceux obtenus lorsque l'H.C.B.T. réagit sur l'huile seule. Par contre lorsque la réaction est effectuée dans des solvants polaires, les résultats sont très différents : la substitution en position allylique diminue considérablement alors qu'il se fixe beaucoup plus d'halogène sur les liaisons éthyléniques. Des résultats comparables furent obtenus par Teeter lors de la chloruration de l'oléate de méthyle dans divers solvants [61.]

Le spectre ultra-violet de l'huile chlorée dans le tétrachlorure de carbone est analogue à celui des

Tableau XI

Solvant employé	Durée de la réaction (heures)	Couleur Gardner	20 n_D	I.J. (WIJS)	Chlore fixé %	Chlore allylique %	Chlore de substitution non allylique %	Chlore d'addition %
CCl_4	96	4	1,490	102	10,1	6,3	2,4	1,4
$CHCl_3$	24 à 30	12	1,491	93,5	9,3	1,9	2,25	5,15
$(CH_3)_3COH$	40	13	1,4925	70	7,50	3,55	2,2	1,75

Tableau XII

Solvant employé	Chlore allylique % (1)	Chlore de substitution non allylique % (1)	Chlore d'addition % (1)	1 % E 1 cm à 238 mμ	1 % E 1 cm à 270 mμ	1 % E 1 cm à 318 mμ
CCl_4	62	24	14	205	9	1
$CH\ Cl_3$	20,5	24	55,5	37	92	2,1
$(CH_3)_3COH$	47,5	29,5	23	66	244	48

(1) Par rapport au chlore fixé.

huiles chlorées sans solvant avec un pic unique à 238 mμ. Lorsque l'huile est soumise à l'action de l'H.C.B.T. dans le chloroforme ou l'alcool butylique tertiaire, le pic situé à 238 mμ est beaucoup moins important alors qu'apparaissent les pics dus aux systèmes triéniques et tétraéniques conjugués. Ce phénomène est, semble-t-il, dû à la polarité du milieu : la déshydrohalogénation est facilitée et de l'acide chlorhydrique est éliminé soit au cours de la réaction, soit pendant l'évaporation du solvant.

CONCLUSION

La déshydrohalogénation des huiles chlorées fournit d'autant plus de systèmes polyéthyléniques conjugués qu'il y a d'halogène fixé en position allylique. Or, comme nous venons de le voir, le rapport $\frac{\%\text{ chlore allylique}}{\%\text{ chlore fixé}}$ est d'autant plus grand que la quantité d'H.C.B.T. mise en jeu est faible. Il faut donc trouver un compromis : en faisant réagir 0,8 à 1,1 équivalent d'H.C.B.T., on fixe suffisamment de chlore et l'halogène allylique représente plus de 70 % de l'halogène total. L'élévation de la température de réaction n'a qu'une influence faible sur l'orientation de l'halogénation. Il sera donc préférable d'effectuer la chloruration à 20°C puisqu'à cette température le produit obtenu a une couleur de l'ordre de 3 à 4 Gardner. Enfin, il est inutile d'effectuer la réaction dans un solvant puisque, dans ce cas, l'halogénation n'est pas orientée vers la position allylique.

Les huiles chlorées dont nous avons étudié la déshydrogénation ont toutes été préparées à 20°C à l'abri de la lumière solaire directe.

Contribution à l'étude de la création des systèmes conjugués dans les corps gras par déshydrogénation indirecte(*).

par J. DENISE

3ème Partie

ÉTUDE DE LA DÉSHYDROGÉNATION PAR HALOGÉNATION ALLYLIQUE ET DÉSHYDROHALOGÉNATION

ETUDE DE LA DÉSHYDROCHLORURATION DE L'HUILE DE CARTHAME CHLORÉE par l'HYPOCHLORITE de BUTYLE TERTIAIRE

A. - Déshydrochloruration sous pression réduite.

Le chauffage sous vide des huiles chlorées provoque le départ du chlore avec un atome d'hydrogène voisin : il se forme ainsi une liaison éthylénique. Trois facteurs semblent pouvoir influencer la réaction : l'élévation de température, l'augmentation de la durée du chauffage et la diminution de la pression. Cependant, des températures trop élevées ou des chauffages trop prolongés favorisent la polymérisation des systèmes conjugués formés. Enfin, il est possible que certains catalyseurs permettent une réaction plus rapide et plus complète. Nous avons donc entrepris une étude systématique afin de déterminer les meilleures conditions pour effectuer la déshydrohalogénation tout en produisant le maximum de systèmes polyéthyléniques conjugués c'est-à-dire en évitant la polymérisation.

Étude de la déshydrohalogénation thermique sans catalyseurs.

L'huile à déshydrohalogéner est placée dans un ballon de 50 ml muni d'un capillaire pour l'entrée d'azote et d'une tubulure reliée à une pompe à palettes donnant un vide régulier de 3 mm de mercure. Le chauffage est assuré par un bain d'huile ou d'alliage à bas point de fusion (LIPOWITZ), réglé à $\pm$ 0,5°. Quand le vide est obtenu, le ballon est plongé dans le bain chauffant pendant un temps mesuré à 1 seconde près. A la fin de l'opération, le ballon est agité dans l'eau glacée jusqu'à refroidissement. Son contenu est ensuite conservé sous gaz inerte à — 4° C.

Influence de la température de déshydrochloruration.

La durée de l'opération a été fixée à 3 minutes et les températures ont varié entre 150 et 260° C. Les caractéristiques des produits obtenus sont données dans le *tableau* XIII *et la figure 6.*

TABLEAU XIII

TEMPÉRATURE DE DÉSHYDROCHLORURATION en °C	COULEUR GARDNER	n_D^{20}	I. J. WIJS	CHLORE TOTAL %	CHLORE ALLYLIQUE %	CHLORE SUBSTITUTION NON ALLYLIQUE %	CHLORE ADDITIONNÉ %	$E_{1\,cm}^{1\%}$ 270 mμ	$E_{1\,cm}^{1\%}$ 318 mμ
Huile chlorée	4	1,491	101	9,3	6,5	1,8	1	—	—
150	11	1,4945	109	8,15	5,3	2	0,85	194	14
180	13	1,4999	124	6,	3,2	1,7	1,1	426	42
200	12	1,502	—	5,1	2,5	1,6	1	437	48
220	13	1,505	135	4,0	0,6	2,1	1,3	508	60
240	14	1,506	142	3,3	0,2	2,1	1	504	140
260	13	1,5052	138	2,85	0	1,85	1	450	54

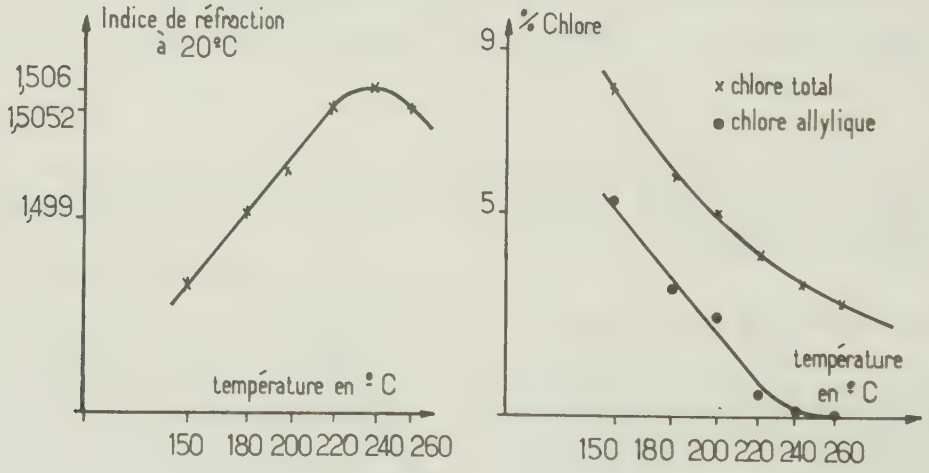


Fig. 6

Les tableaux et courbes ci-dessus conduisent aux conclusions suivantes :

1. La teneur en chlore total diminue avec l'augmentation de la température ; tout le chlore allylique est éliminé à 240°. Par contre, le chlore d'addition et le chlore de substitution non allylique ne varient pas jusqu'à 240° (aux erreurs d'expériences près).
2. L'indice d'iode, l'indice de réfraction et la teneur en acides polyéthyléniques conjugués passent par un maximum vers 240°.
3. La température de déshydrohalogénation a peu d'influence sur la couleur qui se maintient vers 13 - 14 de l'échelle Gardner.
4. Les spectres U.V. des huiles déshydrochlorurées sont caractéristiques (*fig.* 7). Dans la courbe 2, correspondant à une huile partiellement déshydrochlorurée, apparaissent déjà les pics dûs aux triènes conjugués (260, 271, 282 mμ) et aux tétraènes conjugués (302 et 318 mμ) tandis que diminue le pic à 238 mμ correspondant au motif — CH = CH — CH = CH — CHCl

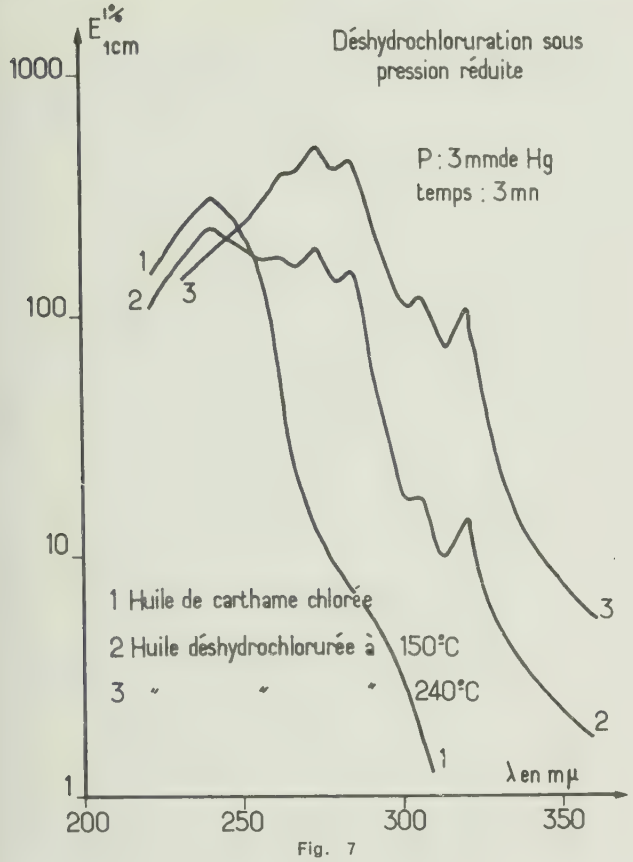


Fig. 7

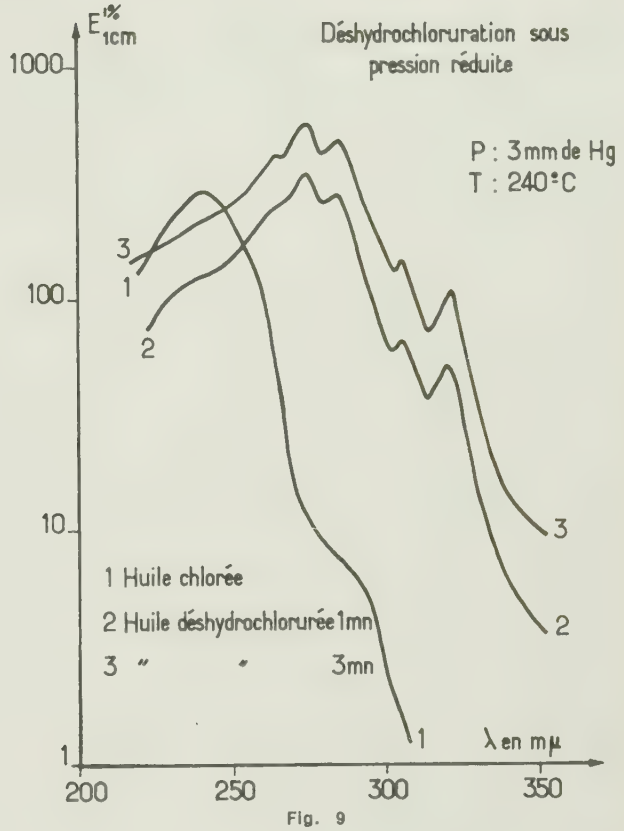


Fig. 9

Sur la courbe 3 correspondant à une huile dont tout le chlore allylique a été enlevé, le pic situé à 238 mμ a disparu alors que les pics dûs aux systèmes trièniques et tétraèniques conjugués sont devenus très importants. Aucune courbe ne présente de maximum à 233 mμ mais comme nous l'avons noté cela ne prouve pas l'absence de systèmes conjugués dièniques.

Influence de la durée de la déshydrohalogénation.

Nous avons vu que le chauffage sous vide pendant 3 minutes donne les meilleurs résultats lorsque la température est de l'ordre de 240° C. Dans cette série d'essais, nous avons fait varier la durée du chauffage en opérant à 240° C sous 3 mm de mercure. Les résultats analytiques sont groupés dans le *tableau* XIV et reportés graphiquement (*fig.* 8).

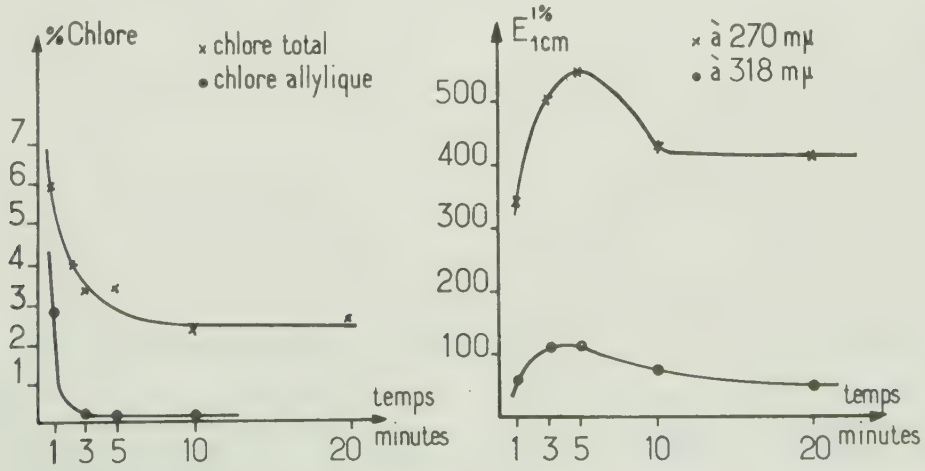


Fig. 8

TABLEAU XIV

DURÉE DU CHAUFFAGE EN MINUTES	COULEUR GARDNER	n_D^{20}	I. J. WIJS	CHLORE TOTAL %	CHLORE ALLYLIQUE %	CHLORE DE SUBSTITUTION NON ALLYLIQUE %	CHLORE D'ADDITION %
Huile chlorée	4	1,491	101	9,3	6,5	1,8	1
1	12	1,499	130	5,9	2,8	2,2	0,9
3	14	1,506	142	3,3	0,2	2,1	1
5	13	1,506	132	3,4	0,25	2,25	0,9
10	14	1,504	126	2,3	0	1,4	0,9
20	16	1,5035	—	2,5	0	1,3	1,2

Durée du chauffage en minutes	$E^{1\%}_{1\ cm}$ à 270 mμ	$E^{1\%}_{1\ cm}$ à 318 mμ
1	338	53
3	504	110
5	541	105
10	418	69
20	413	52

Les résultats obtenus montrent que la prolongation du chauffage abaisse le taux de chlore fixé. L'halogène allylique est éliminé le premier ; au bout de 10 minutes une partie du chlore de substitution non allylique part à son tour. L'halogène additionné sur les liaisons éthyléniques semble rester constant aux erreurs d'expériences près. La teneur en systèmes polyéthyléniques conjugués est maximum pour des durées de chauffage de 3 à 5 minutes. La courbe spectrale (*fig.* 9) montre que les spectres ultra-violets sont comparables à ceux obtenus précédemment.

En résumé, pour les déshydrohalogénations sans catalyseurs sous pression réduite il faudra opérer vers 220-240° C avec des durées de chauffage de l'ordre de 3 à 5 minutes.

Étude de la déshydrohalogénation thermique en présence de catalyseurs.

Nous nous sommes toujours placés dans les conditions opératoires suivantes :

— Pression : 3 mm de mercure,

— Température : 220° C.

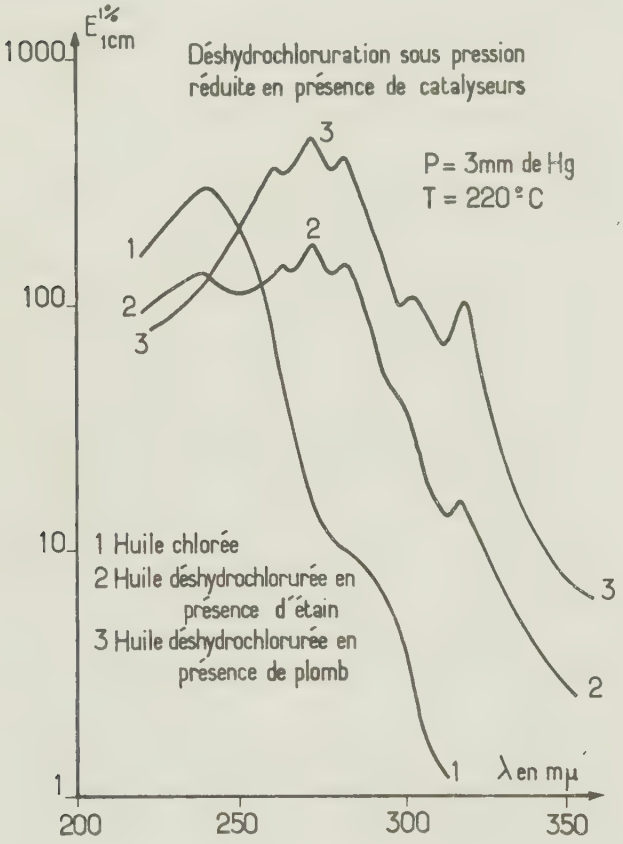
— Durée de chauffage : 3 minutes.

L'huile à déshydrochlorurer a été traitée comme précédemment mais en présence de 5 % de catalyseur, éliminé en fin de réaction par centrifugation. Les résultats obtenus sont rapportés dans le *tableau* XV.

TABLEAU XV

CATALYSEUR EMPLOYÉ	COULEUR GARDNER	n_D^{20}	CHLORE TOTAL %	CHLORE ALLYLIQUE %	CHLORE DE SUBSTITUTION NON ALLYLIQUE %	CHLORE ADDITIONNÉ %	$E^{1\%}_{1\,cm}$ 270 mμ	$E^{1\%}_{1\,cm}$ 318 mμ
Huile chlorée	6	1,491	8,7	6,15	1,25	1,3	—	—
Aucun	14	1,5045	3,1	0,6	1,3	1,2	480	38
Sn	Hors échelle	1,502	3	0,4	1,3	1,3	163	17
Ni	15	1,5014	4,4	1,7	1,3	1,4	411	80
Co	17	1,504	3,4	0,7	1,3	1,4	427	77
Pb (10 %)	12	1,5013	4,3	1,7	1,3	1,3	492	105
Al_2O_3	16	1,5025	4,2	1,7	1,3	1,20	452	99
Minium	16	1,5037	3,6	1,1	1,5	1	464	94
Oxyde de cobalt	18	1,5046	2,4	0	1,3	1,1	432	80
$KHSO_4$	15	1,5023	4,3	2	1,3	1	440	97
KH_2PO_4	11	1,5003	4,6	2	1,6	1	437	75
$SrCl_2$	13	1,5013	4,7	1,9	1,7	1,1	423	75,5
LiCl	14	1,500	4,7	2	1,6	1,1	410	72
$PbCl_2$	17	1,5033	3,3	1,3	1,25	0,75	437	83
$CoCl_2$	15	1,5053	2,8	0	1,5	1,3	481	26
$CuCl_2$	Obtention d'une solution noire très visqueuse qu'il a été impossible d'analyser.							
Tonsil (terre décolorante)	Il se produit une réaction à froid : le mélange se colore en violet pendant qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique. Au bout d'une demi-heure, il n'y a pas de prise en masse : celle-ci n'a lieu que si on chauffe 2 minutes à 220°C.							
Fe								
Zn								
ZnO	Même phénomène mais la prise en masse a lieu à froid.							

De l'examen de ce tableau, il ressort que seuls l'oxyde et le chlorure de cobalt semblent avoir quelque influence sur la déshydrohalogénation. D'autre part, dans ces deux cas, la teneur en acides polyéthyléniques conjugués n'est pas augmentée parce qu'il y a moins d'halogène résiduel. Notons que l'élimination du catalyseur en fin de réaction est souvent longue et difficile.



Influence d'une irradiation ultra-violette sur la déshydrochloruration thermique.

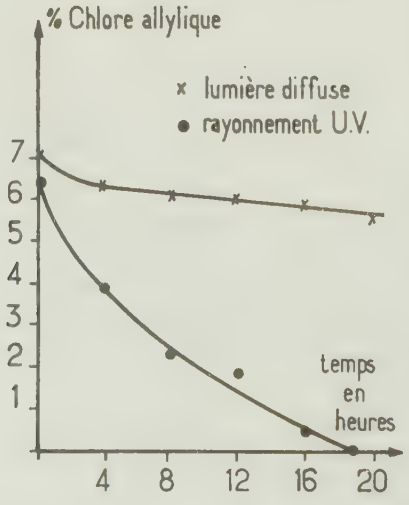
Deux essais ont été effectués : l'un à la lumière diffuse, l'autre sous l'irradiation ultra-violette d'une lampe de WOOD émettant à 365 mμ. La déshydrohalogénation a été conduite à 50° C sous 20 mm de mercure. Les résultats sont donnés dans les *tableaux* XVI, XVII et la *figure* 11.

TABLEAU XVI

Opération menée sous lumière diffuse.

DURÉE DU CHAUFFAGE (HEURES)	COULEUR GARDNER	1% E A 1 cm 270 mμ	1% E A 1 cm 318 mμ
Huile chlorée	10	—	—
4	10	—	—
8	11	78	4
12	12	94	4,5
16	12-13	118	4,8
20	13	127,5	5,6

Ci-dessus fig. 10



Ci-contre fig. 11

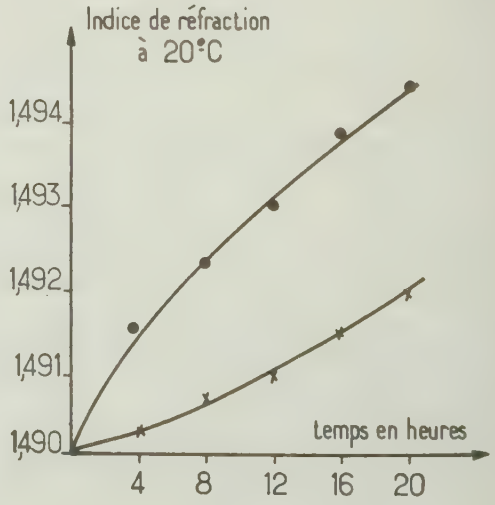


TABLEAU XVII

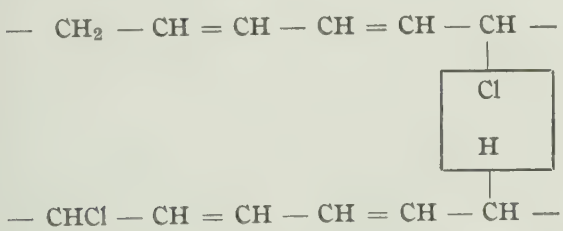
Opération menée sous irradiation U.V.

DURÉE DU CHAUFFAGE (HEURES)	COULEUR GARDNER	1% E 1 cm A 270 mμ	1% E 1 cm A 318 mμ
Huile chlorée	4	—	—
4	10	—	—
8	13	88	—
12	15	105	—
16	16	120	7,3
20	18	180	13

L'irradiation ultra-violette facilite le départ de l'halogène allylique ; cependant, la teneur en systèmes conjugués n'est pas en rapport avec le chlore enlevé. Un phénomène analogue est constaté lors de la dégradation photo-chimique du chlorure de polyvinyle et deux explications sont généralement proposées :

— déshydrohalogénation (donc formation de liaisons éthyléniques conjuguées) suivie de réticulation [116, 117, 118].

— élimination d'une molécule d'hydracide entre deux chaînes [119].



Il aurait été intéressant de chercher à déterminer la longueur d'onde de la radiation facilitant au maximum le départ d'acide chlorhydrique tout en respectant les liaisons éthylèniques conjuguées formées. Malheureusement nous n'avions à notre disposition ni monochromateur ni actinomètre. Cette étude n'a donc qu'une valeur qualitative.

B. - Déshydrochloruration sous atmosphère inerte à pression ordinaire.

Déshydrochloruration par les bases.

Nous appellerons « *base* » un agent accepteur de protons ou donneur d'électrons suivant la définition de LEWIS.

La température et la durée du contact dépendront du point d'ébullition et de la stabilité de la substance employée. Il faudra veiller à ce qu'il ne se produise pas de réactions secondaires telles que le remplacement de l'atome d'halogène par une autre fonction ou l'hydrolyse du triglycéride. Enfin la base devra être facile à éliminer en fin de réaction.

Déshydrochloruration par la γ-collidine

Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux et muni d'une entrée d'azote, 40 g de γ-collidine sont ajoutés à 20 g d'huile chlorée. Le ballon est plongé dans un bain à température constante pendant un temps déterminé puis refroidi rapidement et conservé à — 4° pendant 4 heures. Le chlorhydrate formé est éliminé par centrifugation puis la solution est traitée par de

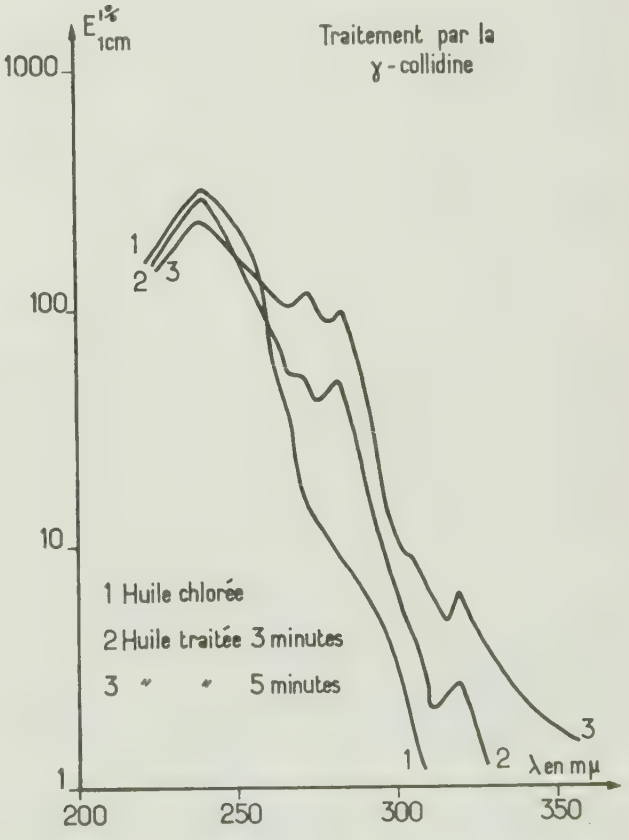


Fig. 12

Tableau XVIII

Durée du chauffage en minutes	Couleur Gardner	n_D^{20}	I. J. WIJS	Chlore total %	Chlore allylique %	Chlore de substitution non allylique %	Chlore additionné %	1 % E 1 cm à 270 mμ	1 % E 1 cm à 310 mμ
Huile chlorée	6	1,491	103	8,7	6,15	1,25	1,3	—	—
3	13	1,4913	103,5	8,4	6,1	1,5	0,8	51,5	2
5	Hors échelle	1,493	105,5	7,9	5,9	1,2	0,8	118	6,25

l'acide chlorhydrique 2 N en excès pour enlever la collidine restante. On reprend ensuite par de l'éther de pétrole puis lave à l'eau distillée jusqu'à neutralité. La phase éthérée est alors séchée sur sulfate de sodium et l'éther de pétrole est évaporé à température ordinaire sous pression réduite.

La température de l'opération a été fixée à 165° C et les temps de contact ont été de 3 et 5 minutes. Le *tableau* XVIII présente les résultats obtenus.

Cette méthode ne semble donc pas convenir pour la déshydrohalogénation des huiles chlorées. L'énergie de la liaison C - Cl est supérieure à celle de C - Br ce qui peut expliquer les meilleurs résultats obtenus dans ce dernier cas.

Dans les spectres U.V. des produits déshydrohalogénés, les pics dûs aux liaisons éthyléniques conjuguées sont peu marqués alors que l'absorption à 238 mμ reste très importante (*fig.* 12).

*Déshydrohalogénation en présence d'*α et de β-*naphtylamine.*

On chauffe 40 g d'huile chlorée avec 28 g d'amine à 200° pendant 4 minutes. La masse solide obtenue est traitée à l'alcool qui extrait l'amine. Le résidu est repris par un mélange d'alcool et d'éther de pétrole. Après addition d'eau distillée, il se forme une phase inférieure (riche en amine) qui est séparée. La solution éthérée est traitée de nouveau par l'alcool et quelques gouttes d'eau distillée. L'amine restant encore dissoute est éliminée par un traitement avec de l'acide chlorhydrique 4 N qui précipite le chlorhydrate. La phase éthérée est recueillie, lavée à l'eau distillée jusqu'à neutralité puis séchée sur sulfate de sodium anhydre. Le solvant est alors chassé sous vide à température ordinaire. Les résultats analytiques sont réunis dans le *tableau* XIX.

Tableau XIX

	Couleur Gardner	n_D^{20}	I. J. WIJS	Chlore total %	Chlore allylique %	Chlore de substitution non allylique %	Chlore additionné %	1 % E 1 cm à 270 mμ	1 % E 1 cm à 318 mμ
Huile chlorée	6	1,491	103	8,7	6,15	1,25	1,3	—	—
Après traitement à l'α-naphtylamine	16	1,509	146	3,5	1,5	1,2	0,8	80	47
Après traitement à la β-naphtylamine	18	1,509	145,5	3,4	1,4	1,1	0,9	103	13,5

Tableau XX

Température en °C	Durée de l'opération (heures)	Couleur Gardner	Chlore allylique %	1 % E 1 cm à 270 mμ	1 % E 1 cm à 318 mμ
Huile chlorée	0	5	6,2	7	—
20	48	5	6,1	10	—
50	5	8	6	48	3
50	16	10	4,8	140	18
75	4	9	5,7	—	—
75	16	13	4,2	196	21
110	4	14	2.45	415	80
110	9	13	0,5	453	74
140	2	12	1,5	420	76
140	4	11	0,8	425	78
140	6	12	0,4	440	78

Ces deux bases favorisent l'élimination de l'halogène ; cependant la formation de liaisons éthyléniques conjuguées est faible par rapport à la quantité de chlore enlevé. Notons que dans les deux cas, l'huile obtenue contient environ 0,5 % d'azote peut-être à cause de la substitution de réactif sur la chaîne grasse.

Déshydrohalogénation en présence de chaux.

Nous avons effectué deux séries d'essais : l'une à la pression ordinaire sous atmosphère d'azote, l'autre sous pression réduite. Cette dernière aurait pu être classée dans le paragraphe A de la présente étude. Il nous a semblé préférable de ne pas la séparer de l'opération menée à la pression atmosphérique afin qu'il soit plus facile de comparer les résultats.

1. Opération effectuée à la pression atmosphérique.

a) Influence de la température et de la durée du chauffage.

1,5 g de chaux fraichement calcinée est maintenn en suspension, par un violent courant d'azote, dans 10 g d'huile chlorée. Nous avons fait varier la durée et la température de la réaction. En fin d'opération la chaux est éliminée par centrifugation. Les principaux résultats sont groupés dans le *tableau* XX ou reportés graphiquement (*fig.* 13).

b) Influence de l'excès de base.

Dans l'essai précédent, la quantité de chaux était fixé arbitrairement au double de la quantité nécessaire pour la neutralisation de tout l'acide chlorhydrique susceptible d'être libéré lors de la déshydrohalogénation. Nous avons fait varier la quantité de chaux en nous plaçant dans les conditions opératoires suivantes :

— température 140° C.

— durée du contact : 4 heures.

— atmosphère d'azote.

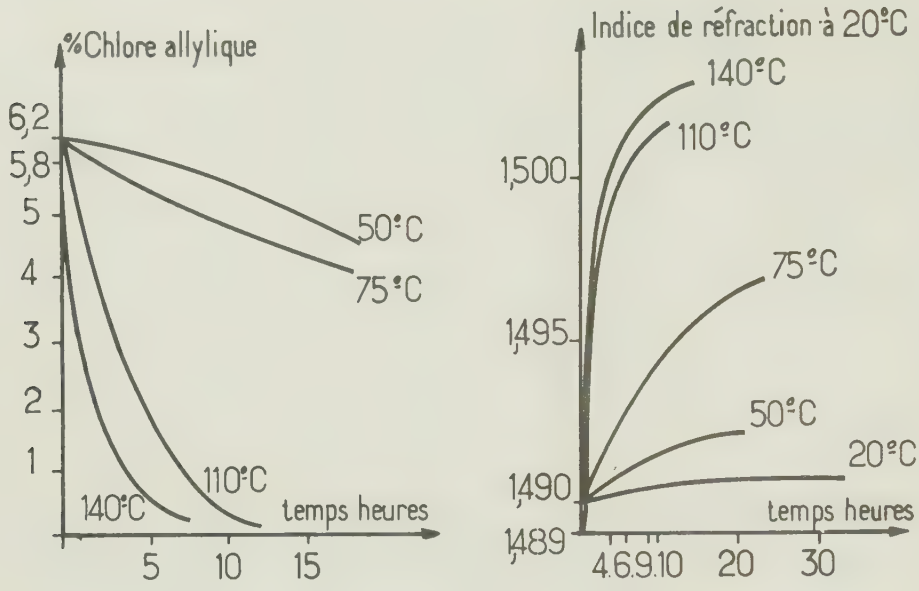


Fig. 13

TABLEAU XXI

QUANTITÉ D'HUILE CHLORÉE (GRAMMES)	QUANTITÉ DE CaO (GRAMMES)	COULEUR GARDNER	CHLORE ALLYLIQUE %	1 % E 1 cm à 270 mμ	1 % E 1 cm à 318 mμ
10	0	10	3,2	374	36,5
10	0,75	11	2,1	422	74,5
10	1,5	10-11	0,8	425	78
10	5	11	0,8	455	84

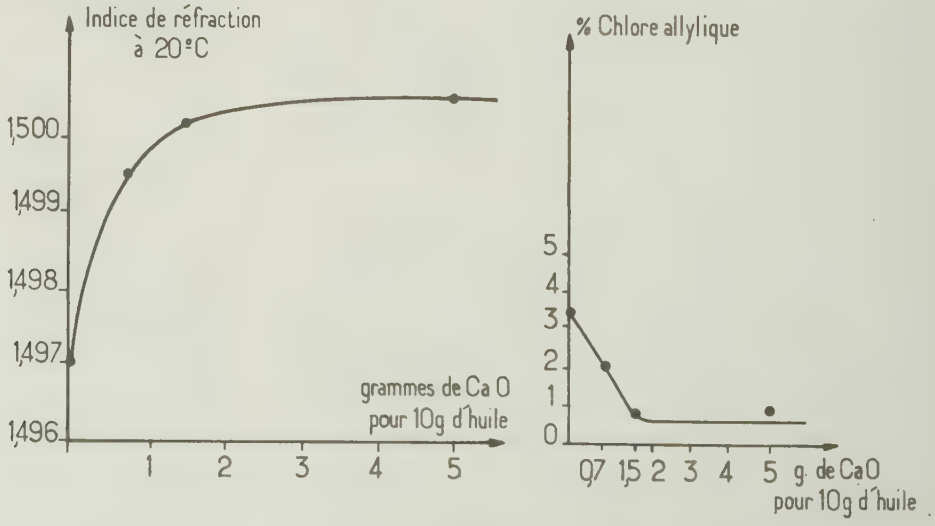


Fig. 14

TABLEAU XXII

POIDS D'HUILE EN GRAMMES	POIDS DE CaO EN GRAMMES	COULEUR GARDNER	n_D^{20}	CHLORE ALLYLIQUE %	$E_{1\,cm}^{1\%}$ A 270 mμ	$E_{1\,ém}^{1\%}$ A 318 mμ
10	0	12	1,5002	0,65	420	71
10	2	12	1,5010	0,35	475	94
Huile chlorée		3-4	1,489	5,8	Maximum d'absorption à 238 mμ	

Les résultats analytiques sont réunis dans le *tableau* XXI et reportés graphiquement (*fig.* 14). L'huile chlorée de départ contenait 6,2 % de chlore allylique.

c) Essai effectué dans un solvant polaire.

20 g. d'huile chlorée en solution dans 180 g d'alcool butylique tertiaire ont été chauffés à reflux avec 5 g de chaux. Les diverses prises d'échantillon nous ont montré qu'il ne se produit aucune déshydrohalogènation pendant les 24 premières heures.

2. Opérations menées sous pression réduite.

Les conditions opératoires étaient les suivantes :

— température : 240° C.

— durée du chauffage : 3 minutes.

— pression : 3 mm de mercure.

Les résultats sont donnés dans le *tableau* XXII en comparaison avec ceux obtenus en l'absence de chaux.

Des divers essais effectués en présence de chaux, il se dégage les remarques suivantes :

— Lorsque l'opération est effectuée à pression ordinaire, la vitesse de réaction augmente avec la température, la déshydrohalogènation étant d'autant plus complète que le chauffage est prolongé. La quantité de chaux employée devra représenter 2 à 4 fois la quantité stœchiométrique soit 15 à 30 % du poids d'une huile chlorée par 1 équivalent d'H.C.B.T. La chaux est facilement éliminée en fin de réaction par centrifugation ou par filtration. Cette méthode donne des résultats intéressants puisqu'un chauffage à 140° C pendant 6 heures provoque l'élimination presque totale du chlore allylique. A ce moment, les acides polyéthyléniques conjugués représentent environ 27 % des acides gras totaux.

— Le chauffage sous pression réduite en présence de chaux parait intéressant tant au point de vue déshydrohalogènation qu'au point de vue liaisons éthyléniques conjuguées créées.

Notons que les huiles soumises au traitement à la chaux ont une couleur Gardner de l'ordre de 12. Leur indice d'hydroxyle reste inférieur à 8, l'indice d'acide varie entre 3 et 6.

Déshydrochloruration par le couple diméthylformamide-chlorure de lithium.

Mode opératoire

L'étude systématique a été réalisé à l'aide de l'appareil de la *figure* 15. Le réacteur A, muni d'un

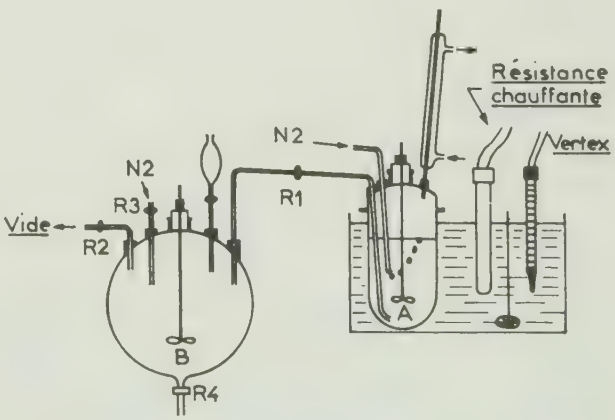


Fig. 15

TABLEAU XXIII. — *Opération effectuée à 75° C.*

DURÉE DE L'OPÉRATION (HEURES)	COULEUR GARDNER	n_D^{20}	I. J. WIJS	CHLORE TOTAL %	CHLORE ALLYLIQUE %	CHLORE DE SUBSTITUTION NON ALLYLIQUE %	CHLORE ADDITIONNÉ %	1% E 1 cm A 270 mμ	1% E 1 cm A 318 mμ
Huile chlorée	6	1,4910	103	8,7	6,15	1,25	1,3	—	—
1,5	11	1,4980	—	6	3,3	1,20	1,50	352	40
6	12	1,4993	—	4,7	2,2	1,40	1,1	381	71
23,5	15	1,5021	145	3,5	0,85	1,50	1,15	413	40

agitateur, d'un réfrigérant à reflux, d'une entrée d'azote et d'un tube plongeant jusqu'au fond, est placé dans un bain de glycérine à température constante. Le tube plongeant jouera le rôle de siphon et il est relié au récepteur B muni d'un agitateur monté sur joint capable de tenir le vide, d'une entrée d'azote, d'une ampoule à brome et d'une prise de vide, Le chlorure de lithium et le diméthylformamide sont introduits dans A et l'agitation est mise en marche. Quand tout le chlorure de lithium est dissous et que l'équilibre thermique est atteint, l'huile à déshydrochlorurer est introduite.

Au bout d'un temps déterminé, les robinets R_1, R_3 et R_4 étant fermés, on fait le vide dans B. L'ouverture de R_1 permet de siphoner la quantité désirée du mélange réactionnel. A ce moment R_1 est fermé et on ouvre R_3 pour casser le vide dans B. De l'éther de pétrole et de l'eau sont introduits par l'ampoule à brome puis l'agitation est mise en marche. Quand le mélange a été bien réalisé, on laisse décanter puis sépare la phase inférieure aqueuse chargée de diméthylformamide et de chlorure de lithium. La phase éthérée est encore lavée deux fois à l'eau distillée puis elle est séchée sur sulfate de sodium anhydre. Le solvant est alors évaporé sous vide avec entrée d'azote à la température ordinaire.

Lors de nos premiers essais nous avons utilisé un mélange composé de :

42,4 g de LiCl (1 mole)
1 litre de diméthylformamide
84 g d'huile chlorée.

Nous avons fait varier la température et la durée du chauffage ; les résultats obtenus sont groupés dans les *tableaux* XXIII, XXIV et interprétés graphiquement (*fig.* 16).

TABLEAU XXIV. — *Opération effectuée à 105° C.*

DURÉE DE L'OPÉRATION (HEURES)	COULEUR GARDNER	n^{20}	I. J. WIJS	CHLORE TOTAL %	CHLORE ALLYLIQUE %	CHLORE DE SUBSTITUTION NON ALLYLIQUE %	CHLORE ADDITIONNÉ %	1% E 1 cm A 270 mμ	1% E 1 cm A 318 mμ
Huile chlorée	6	1,4910	103	8,7	6,15	1,25	1,3	—	—
1	14	1,5015	100	3,8	1,4	1,3	1,1	422	60
2,5	14	1,5035	—	3,1	0,8	1,3	1 *q*	455	71
5,5	14/15	1,5040	132,5	2,8	0,3	1,5	1	490	115
8	15	1,5050	136	2,4	0	1,3	1,1	385	126

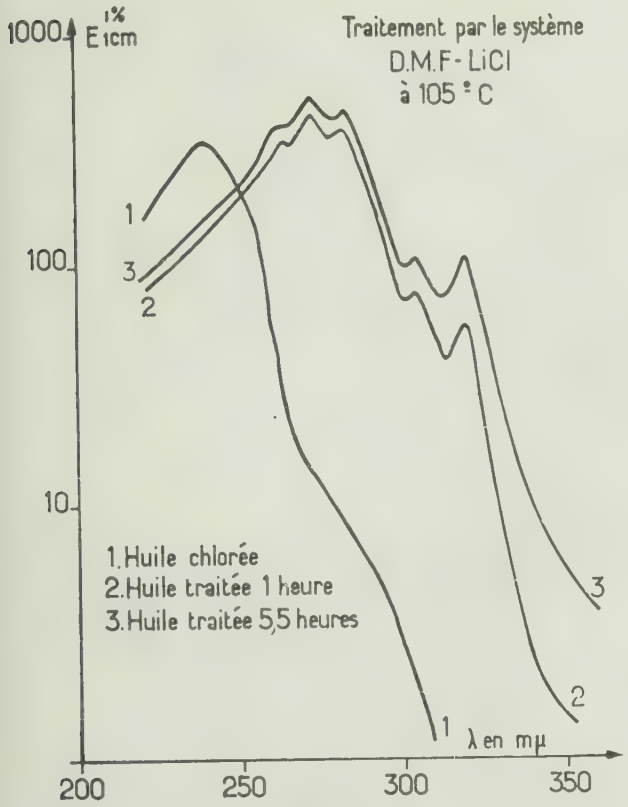


Fig. 16

Les essais précédents montrent que la déshydrochloruration est d'autant plus rapide que la température est élevée ; la fraction d'halogène éliminée augmente avec la durée de l'opération. En ce qui concerne la teneur en acides polyéthyléniques conjugués il existe pour chaque température une durée optimum de réaction.

Pour qu'un tel procédé ait quelque chance de recevoir une application industrielle, il serait nécessaire d'augmenter la concentration de l'huile dans le solvant. Dans ce but, nous avons effectué l'essai suivant : 100 g. de diméthylformamide, 50 g d'huile chlorée et 16,8 g de chlorure de lithium ont été chauffés à 110° sous azote. Les résultats des analyses sont donnés sur la *figure* 18.

Comme il fallait s'y attendre, la réaction est beaucoup plus lente et beaucoup moins complète que précédemment. La teneur en acides polyéthyléniques conjugués est maximum au bout de 7 à 8 heures. A ce moment, l'analyse par spectrophotométrie dans l'U.V. donne les résultats suivants :

$$E^{1\%}_{1\,cm} \text{ à } 270\ m\mu = 427$$

$$E^{1\%}_{1\,cm} \text{ à } 318\ m\mu = 84$$

Le système diméthylformamide - chlorure de lithium est efficace tant que la concentration de l'huile dans le solvant reste assez faible. Les manipulations sont simples puisqu'il ne s'agit que de lavages. La récupération du diméthylformamide et du chlorure de lithium ne pose pas de problèmes particulièrement difficiles. Il semble pourtant que cette méthode soit limitée au stade du laboratoire. En effet l'augmentation du pourcentage d'huile dans le solvant diminue la vitesse et laisse beaucoup trop de chlore résiduel, dans ce cas les résultats sont bien inférieurs à ceux de la déshydrochloruration sous vide ou à la chaux.

Conclusion

L'étude précédente montre que trois méthodes peuvent être employées pour la déshydrohalogènation de l'huile de carthame chlorée :

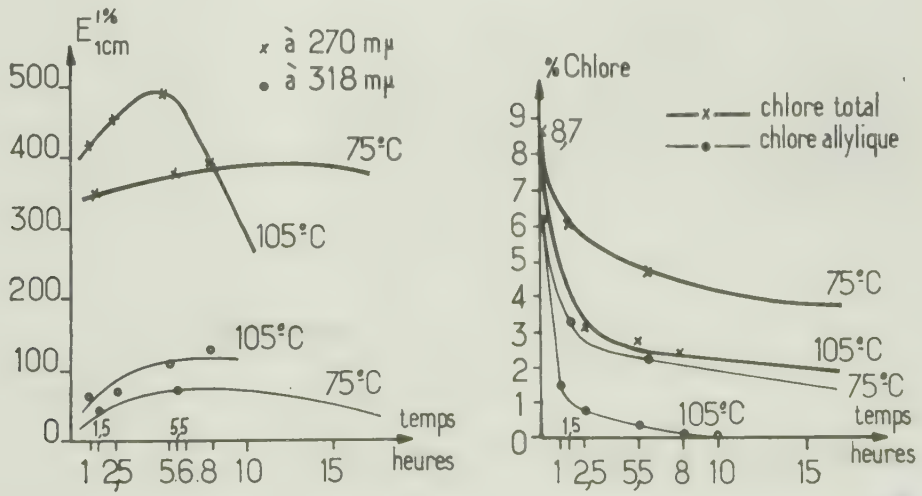


Fig. 17

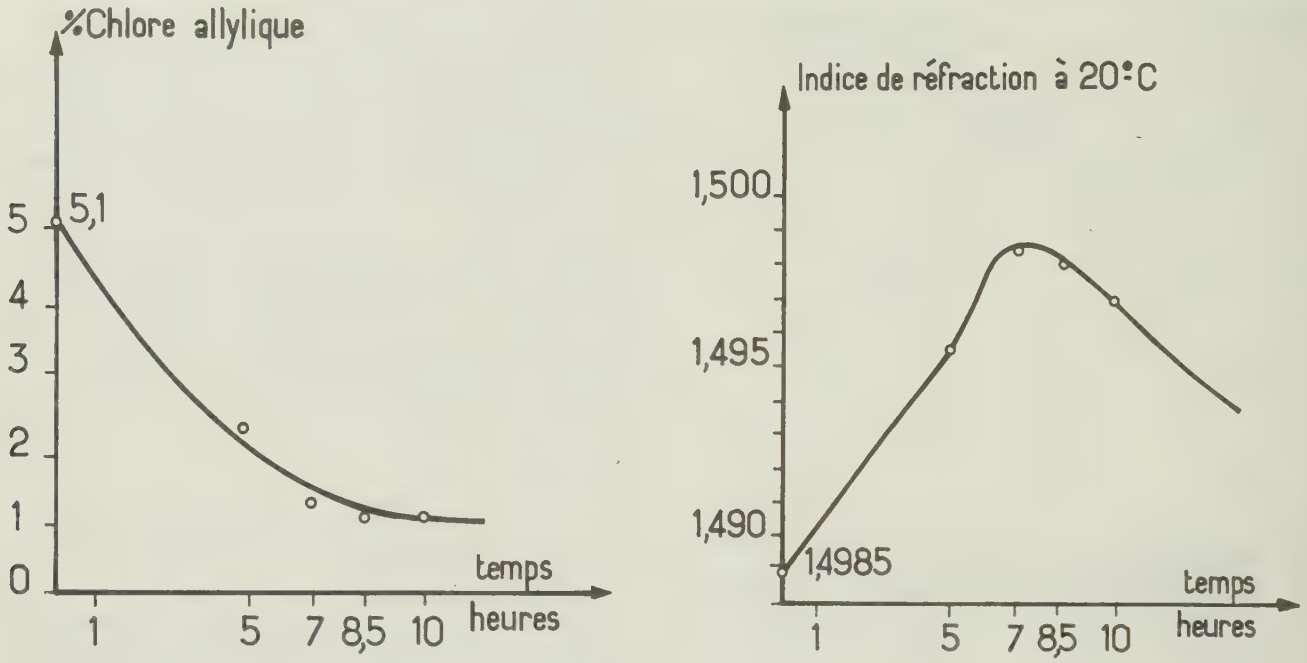


Fig. 18

1. *La déshydrohalogènation thermique sans catalyseurs.*

Ce procédé a l'avantage d'être très simple et de pouvoir être facilement réalisable en continu. Les huiles déshydrogénées obtenues contiennent 30 % et plus d'acides conjugués trièniques et tétraèniques.

2. *La déshydrohalogènation par le système chlorure de lithium - diméthylformamide.*

Cette technique présente un intérêt certain pour les études de laboratoire. Les produits obtenus ont des caractéristiques semblables à ceux provenant de la déshydrochloruration thermique.

3. *Le traitement par la chaux.*

Les huiles déshydrogénées par cette méthode ont généralement une couleur de 12 Gardner. L'ensemble de l'opération peut être réalisé avec un matériel simple. La chaux a de plus l'avantage d'être un produit peu coûteux.

Quelle que soit la méthode employée, en fin de réaction, le chlore allylique a complètement disparu ; cependant l'huile déshydrogénée contient encore 2 à 3% d'halogène. Cela peut être gênant pour une utilisation ultérieure ? Nous ne le pensons pas étant donné que cet halogène à des températures de l'ordre de 240° sous vide et aux rayonnements U.V.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[115[G. Walling, A. Padwa, *J. Org. Chem.*, 1962, **27**, 2967.

[116] D. Drussedow, C.F. Gibbs, *Modern Plastic*, 1953, **30**, 123.

[117] G. Zaitoun, 7e *Congrès Fatipec*, 1964, p. 337.

[118] M. Kavama, Y. Tsuchivai, *Tokohu J. Agr. Research* 1959, **9**, 251.

[119] L.A. Matheson, R.F. Boyers, *Ind. Eng. Chem.*, 1952, **44**, 867.

[120] R.P.A. Sims, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1955, **32**, 94.

[121] R.P.A. Sims, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1957, **34**, 466.

Contribution à l'étude de la création des systèmes conjugués dans les corps gras par deshydrogénation indirecte.

par J. DENISE

4ème Partie

ÉTUDE DE LA DESHYDROGÉNATION PAR HALOGÉNATION ALLYLIQUE ET DESHYDROHALOGÉNATION

ACTION DE L'HYPOBROMITE DE BUTYLE TERTIAIRE SUR L'HUILE DE CARTHAME

Étude de la bromuration.

Tous les essais de bromuration par l'H.B.B.T. ont été effectués à l'obscurité. Nous voulions, comme précédemment effectuer la réaction à température constante mais, même à 0°, la réaction entre l'huile de carthame et l'H.B.B.T. est trop rapide pour qu'il soit possible de la contrôler. Aussi avons-nous adopté le mode opératoire suivant.

De l'H.B.B.T. préalablement refroidi à — 15° est pesé dans une ampoule en verre fragile tandis que le ballon à bouchon rodé contenant la quantité désirée d'huile de carthame est placé dans un mélange réfrigérant glace-sel. Quand la température de l'huile est comprise entre — 8 et — 10°C, l'ampoule est introduite et brisée dans le ballon qui est rebouché aussitôt. La couleur du mélange huile-H.B.B.T. d'abord brune passe rapidement à l'orangé puis au jaune, ce qui montre que la réaction s'effectue. Au bout de 15 minutes elle est presque achevée (légère libération d'iode par le test au KI), et le ballon est conservé à — 4°C pendant 12 heures. A ce moment, l'alcool butylique tertiaire formé est évaporé sous vide à température ordinaire avec entrée d'azote. On constate alors un net changement de la couleur qui passe du jaune à l'orangé. Dans l'étude que nous avons effectuée seules les quantités d'H.B.B.T. mises en jeu ont varié. Les analyses des produits obtenus sont réunies dans les *tableaux XXV* et *XXVI*.

En résumé, les résultats obtenus avec l'H.B.B.T. présentent beaucoup d'analogies avec ceux obtenus avec l'H.C.B.T., mis à part le taux d'halogène allylique qui, dans le premier cas, n'atteint pas 70 % de l'halogène fixé. Sur les spectres U.V. des huiles bromées, on note un pic très large entre 248 et 258 mμ, correspondant sans doute au motif :

— CHBr — CH = CH — CH = CH —

Un pic analogue a été observé par NAUDET et coll. sur du linoléate de méthyle bromé par le N-bromosuccinimide.

Étude de la déshydrobromuration.

Étant donné les résultats peu encourageants obtenus lors de la bromuration**, seuls ont été effectués quelques essais de déshydrohalogénation sous pression réduite. L'huile bromée a été préparée en faisant réagir 0,5 équivalents d'H.B.B.T. par chaîne grasse insaturée. Les conditions de déshydrobromuration étaient les suivantes :

— Durée : 3 minutes.

— Pression : 3 mm de mercure.

Les résultats obtenus ont été groupés dans le *tableau XXVII*.

** L'halogène allylique, dans les meilleurs cas, ne représente même pas 70 % de l'halogène total fixé.

Tableau XXV

Equivalents d'HBBT mis en jeu (1)	Couleur Gardner	$[n]_D^{20}$	I.J. (WIJS)	Brome mis en jeu %	Brome fixe %	Brome allylique %	Brome de substitution non allylique %	Brome additionné %	Ei % 1cm à 270 mp	Ei % 1cm à 318 mp
0,503	9	1,4893	119	10,04	11,75	8,0	2,40	1,35	—	1,62
1,016	12	1,4985	100	20,03	19,5	13,	3,9	2,6	—	—
1 sol.ds CCl_4 (2)	12	1,500	95	19,95	18,10	12,5	5,0	0,6	—	2
1,5	Hors échelle	1,5095	89	29,9	24,	13,9	7,7	2,4	219	26

(1) Par chaîne grasse insaturée.
(2) 10 % d'huile dans le tétrachlorure de carbone.

Fig. 19

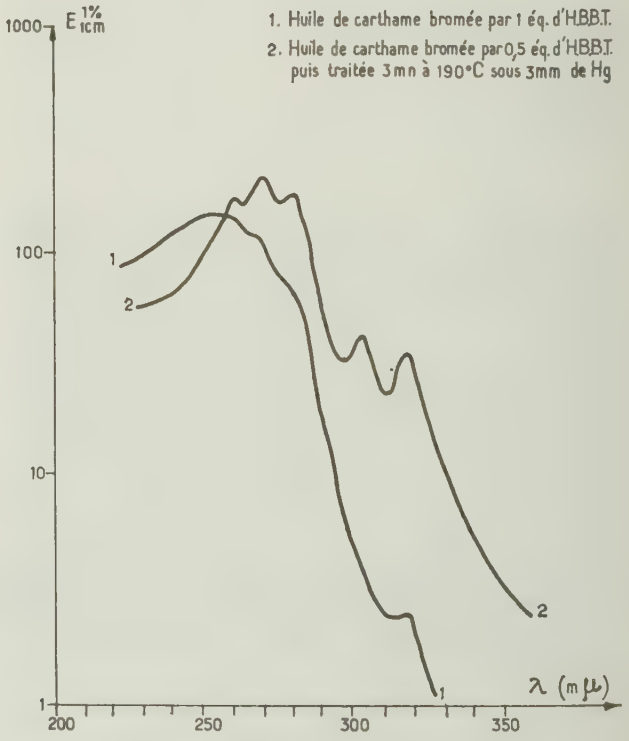


Tableau XXVI

Equivalents D'HBBT	Brome allylique % (1)	Brome de substitution non allylique % (1)	Brome d'addition % (1)
0,503	68	20	12
0,1016	67	20	13
1, (dans CCl_4)	69	28	3
1,5	58	32	10

1) Par rapport au Brome fixé.

Tableau XXVII

	Couleur Gardner	n^{20} D	Brome total %	Brome allylique %	Brome de substitution non allylique %	Brome additionné %	E^{1} % 1cm à 270 mμ	E^{1} % 1cm à 318 mμ
Huile bromée	11	1,489	10,5	7	2,7	0,8	78,2	1
Huile déshydrobromurée à 190° C	12	1,492	6,9	3,3	2,4	1,2	224	33
Huile déshydrobromurée à 240° C	15	1,490	4,8	1,9	2	0,9	214	18
Huile déshydrobromurée à 240° C en présence de 5 % d'oxyde de cobalt .	Hors échelle	1,487	4,2	1,7	1,7	0,8	30	7
Huile déshydrobromurée avec 10 % de plomb à 240° C	16	1 490	5	1,9	2,2	0,9	216	26

Les résultats sont dans l'ensemble nettement moins intéressants que ceux obtenus à partir des huiles traitées par l'H.C.B.T. En particulier la teneur en acides polyéthyléniques conjugués est très faible même compte tenu du fait que l'huile avait été bromée par 0,5 équivalent d'H.B.B.T.

Ce produit ne présente donc pas d'intérêt dans le cas qui nous intéresse d'autant plus que son prix de revient est élevé, sa manipulation délicate et sa décomposition rapide même à basse température.

APPLICATION A QUELQUES CORPS GRAS DE L'HALOGÉNATION ALLYLIQUE SUIVIE DE DÉSHYDROHALOGÉNATION

Nous avons d'abord appliqué cette réaction à l'huile de ricin qui, à l'époque ,où fut entrepris ce travail, n'avait guère été employée pour une étude de ce genre. Cependant, Siouffi et coll. ont publié récemment les résultats obtenus par l'action du N-bromosuccinimide sur le ricinoléate de méthyle et le ricinoléate de méthyle acétylé [122]. Nos premiers essais nous ayant montré les difficultés éprouvées en utilisant l'huile de ricin, acétylée ou non comme produide départ, nous nous sommes orientés vers un comt posé important : l'huile de ricin déshydratée. Les résultats obtenus nous ont incités à étudier l'action de l'H.C.B.T. sur une huile contenant des systèmes conjugués diéniques.

Étude de l'halogénation allylique suivie de déshydrohalogénation de l'huile de ricin et de ses dérivés.

Nous avons noté que la déshydratation de l'huile de ricin fournit 50 à 60 % d'acides linoléiques isomères. Si de l'huile de ricin et de l'huile de ricin déshydratée sont soumises à l'action de quantités équivalentes d'H.C.B.T, les produits obtenus, après déshydratation et déshydrohalogénation dans le premier cas, et après simple déshydrohalogénation dans le second, auront-ils des propriétés analogues ?

Pour tenter de répondre à cette question, les différents produits ont donc été chlorés de la manière habituelle puis soumis à un traitement sous pression réduite. Les différentes conditions opératoires et les résultats analytiques sont donnés dans les *tableaux XXVIII* à *XXXI*.

Tableau XXVIII

	Huile de ricin pharmaceutique	Huile chlorée par 33,3 g d'HCBT/ 100 g d'huile	Huile après 4 mn de chauffage à 240° C sous 3 mm de Hg	Huile après 4 mn de chauffage à 240° C sous 3 mm de Hg avec 0,5 % de $NaHSO_4$
Couleur Gardner	3	9	13	15 - 16
n^{20}_D	1,479	1,485	1,490	1,491
Viscosité à 20° C (poises) ..	10	44	—	40
% Chlore total	0	8,2	6,4	6
% Chlore allylique	0	2,3	0,5	0,3
% Chlore de substitution non allylique	0	3,7	3,7	3,7
% Chlore d'addition	0	2,2	2,2	2
1 % $E_{1\ cm}$ à 232 mμ	—	—	47	85
1 % $E_{1\ cm}$ à 270 mμ	—	—	101	123
1 % $E_{1\ cm}$ à 318 mμ	—	—	12	11
I.J. (WIJS)	—	41,5	61	68,5
Indice d'hydroxyle	163	—	100	78
Indice d'acide	1	—	3,3	3,8

Cas de l'huile de ricin pharmaceutique

TABLEAU XXIX

	HUILE DE RICIN PHARMACEUTIQUE ACETYLEE	HUILE CHLOREE PAR 33,3 g D'HCBT/100 g D'HUILE	HUILE APRES 4 mn DE TRAITEMENT A 240° C SOUS 3 mm DE Hg	HUILE APRES 4 mn DE TRAITEMENT A 240° C SOUS 3 mm DE Hg AVEC 0,5 % de $NaHSO_4$
Couleur Gardner	6	3	14	17
n^{20} D	1,470	1,479	1,487	1,490
Viscosité à 20° C (poises) ..	3	20	24	—
% Chlore total	0	8,75	6,4	5,7
% Chlore allylique	0	3,85	1,5	0,7
% Chlore de substitution non allylique	0	3,75	3,8	3,8
% Chlore d'addition	0	1,15	1,1	1,2
$E_{1\ cm}^{1\ \%}$ à 232 mμ	—	—	100	117
$E_{1\ cm}^{1\ \%}$ à 270 mμ	—	—	140	220
$E_{1\ cm}^{1\ \%}$ à 318 mμ	—	—	22	26
I.J. (WIJS)	—	54	67	73,5

Cas de l'huile de ricin pharmaceutique acétylée

TABLEAU XXX

	HUILE DE RICIN DESHYDRATEE	HUILE CHLOREE N° 1 : 7 g D'HCBT POUR 30 g D'HUILE	HUILE N° 1 APRES CHAUFFAGE A 230° C SOUS 3 mm DE Hg (3 mn)	HUILE CHLOREE N° 2 : 10 g D'HCBT POUR 30 g D'HUILE	HUILE N° 2 APRES CHAUFFAGE A 230° C SOUS 3 mm DE Hg (3mn)
Couleur Gardner	5-6	8	14	10	15
n^{20} D	1,4835	1,4892	1,4981	1,4925	1,5059
Viscosité à 20° C	2	5,5	—	11	—
% Chlore total	0	6,7	3,3	9,25	4,4
% Chlore allylique	0	4,9	1,2	6,6	1,6
% Chlore de substitution non allylique	0	1,6	1,7	2,4	2,5
% Chlore d'addition	0	0,2	0,4	0,25	0,3
$E_{1\,cm}^{1\,\%}$ à 232 mμ	312	maximum	209	maximum	197
$E_{1\,cm}^{1\,\%}$ à 270 mμ	—	à	353	à	442
$E_{1\,cm}^{1\,\%}$ à 318 mμ	—	238 mμ	45	238 mμ	107
I.J. (WIJS)	145	—	—	—	—
Indice d'hydroxyle	15	—			—
Indice d'acide	2,5	11			11

Cas de l'huile de ricin déshydratée

Fig. 20

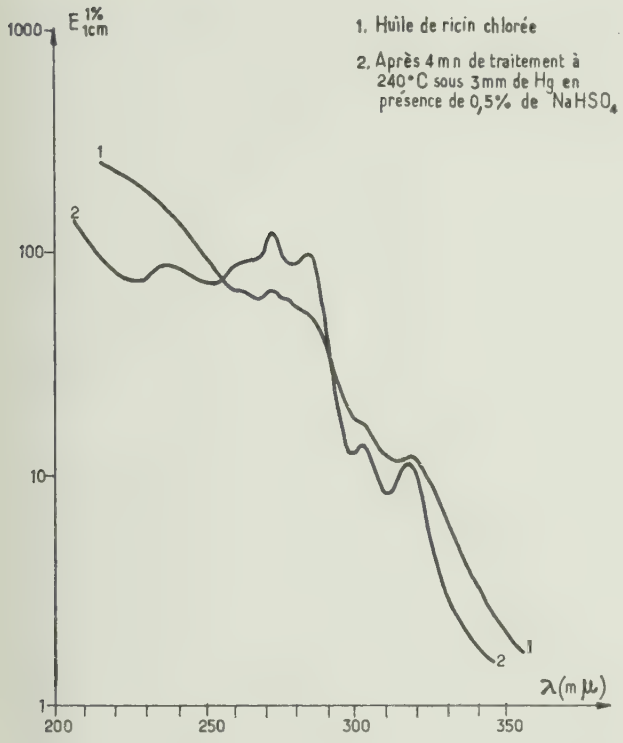


Fig. 21

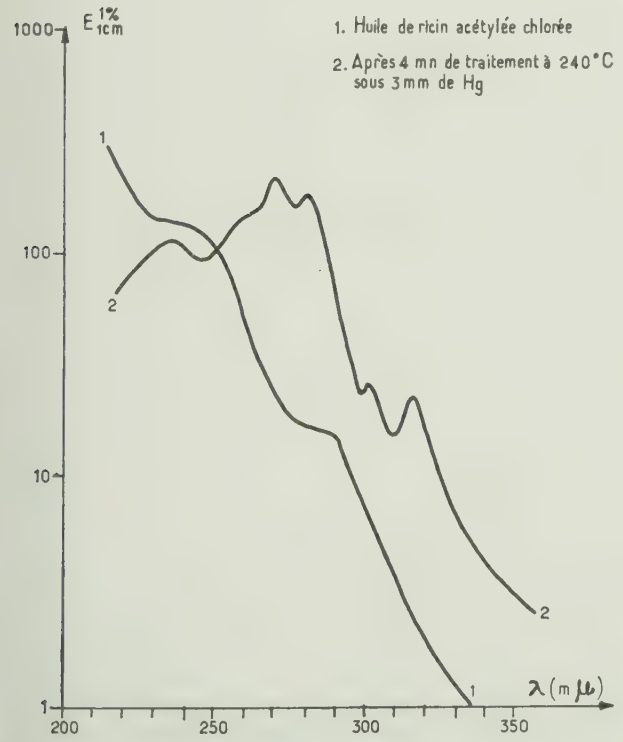


Fig. 22

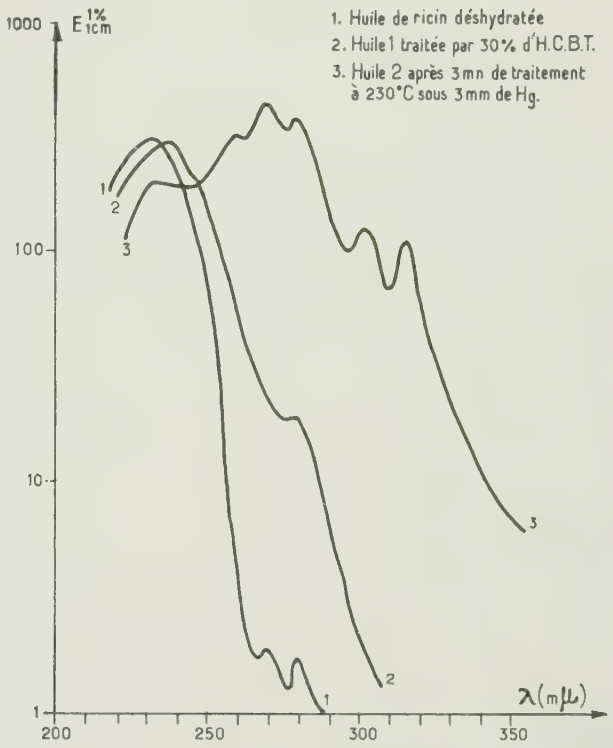


TABLEAU XXXI

Teneur relative en halogène dans les huiles chlorées

	HALOGENE (1) ALLYLIQUE %	HALOGENE (1) SUBSTITUTION NON ALLYLIQUE %	HALOGENE (1) D'ADDITION %
Huile de ricin pharmaceutique chlorée	28	45	27
Huile de ricin pharmaceutique acétylée chlorée	44	43	13
Huile de ricin déshydratée chlorée n° 1	73	24	3
Huile de ricin déshydratée chlorée n° 2	71	26	3

(1) par rapport à l'halogène fixé.

Tableau XXXII

Huile	n^{20} D	Couleur Gardner	Viscosite a 20° C (poises)	Chlore total %	Chlore allylique %	Chlore de substitution non allylique %	Chlore d'addition %
Carthame	1,477	2	0,7	0	0	0	0
Carthame isomérisée par SO_2	1,4815	3	2	0	0	0	0
Carthame isomérisée chlorée	1,488	5	—	6,60	4,9	0,9	0,8
Après 6 h à 140° C avec 20 % de Cao ..	1,498	12	—	2,8	0,65	1,25	0,9
Après 3 mn à 240° sous 3 mm	1,4983	12	—	—	0,95	1	—
Idem avec 20% de Cao	1,4983	12	2,55	—	0,75	0,9	—

Tableau XXXIII

Huile	1 % E1 cm à 232 mμ	1 % E1 cm à 270 mμ	1 % E1 cm à 318 mμ	I.A.	I.OH
Carthame	—	—	—	0,59	0
Carthame isomérisée par SO_2	237			4	0
Carthame isomérisée chlorée	Maximum à 238 mμ			8	0
Après traitement à 140° pendant 6 h avec 20 % de Cao	179	350	56	3,5	13
Après 3 mn à 240° sous 3 mm	193	343	47	6	—
Idem avec 20 % de Cao ...	191	341	48	5	8

Les différentes analyses montrent que, dans le cas de l'huile de ricin, le taux d'halogène substitué en position allylique est faible : le reste du chlore se fixe au hasard de la chaîne ou s'additionne sur la liaison éthylénique, ce phénomène serait dû à l'effet polaire du groupe hydroxyle [122]. En effet, pour l'huile de ricin acétylée, le chlore allylique représente 44 % de l'halogène total fixé alors qu'il n'atteignait que 28 % dans le cas précédent, de plus la proportion de chlore additionné sur la double liaison se trouve notablement diminuée.

En ce qui concerne l'huile de ricin déshydratée, l'halogénation allylique est beaucoup plus spécifique. Le chlore « labile à froid » représente plus de 70 % de l'halogène fixé.

Le traitement thermique appliqué à l'huile de ricin chlorée et à l'huile de ricin acétylée chlorée ne donne que des produits peu intéressants : leur indice d'hydroxyle reste trop élevé et leur couleur les rend inacceptables.

Par contre, la déshydrohalogénation de l'huile de ricin déshydratée chlorée amène la formation de quantités notables d'acides triéniques et tétraéniques conjugués alors que la perte en acides diéniques conjugués est relativement faible : on peut espérer obtenir plus de 45 % d'acides polyéthyléniques conjugués. Des résultats semblables doivent pouvoir être obtenus avec une huile de carthame « isomérisée », composé de départ beaucoup moins coûteux que l'huile de ricin déshydratée.

Étude de l'halogénation allylique suivie de déshydrohalogénation de l'huile de carthame isomérisée.

L'huile de carthame a été isomérisée par le dioxyde de soufre, méthode qui est semble-t-il la moins coûteuse. Le produit obtenu a en général les caractéristiques suivantes :

— Couleur Gardner : 1 à 4.

— Indice d'acide : 2 à 4.

— Viscosité à 20°C : 2 Poises.

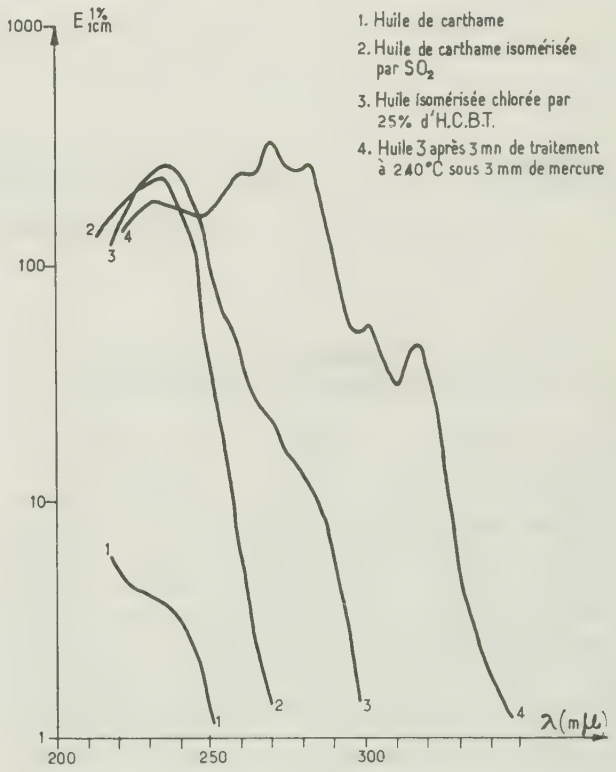
— Densité 20°C : 0,935.

— $[n]_D^{20^0}$ supérieur à : 1,4805.

— Teneur en acides conjugués diéniques : environ 20 %.

L'huile isomérisée (100 g) a été chlorée par l'H.C.B.T. (25 g) à 20° et à la lumière diffuse. L'huile chlorée a été déshydrohalogénée par trois méthodes : traitement à 140° en présence de chaux, traitement sous vide avec et sans chaux. L'analyse des produits obtenus fournit les résultats réunis dans les *tableaux XXXII* et *XXXIII*.

Fig. 23



RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[122] A.W. Siouffi, M. Naudet, E. Ucciani, *Bull. Soc. Chim.* France - 1965, p. 1 938.

Contribution à l'étude de la création des systèmes conjugués dans les corps gras par déshydrogénation indirecte

par J. DENISE

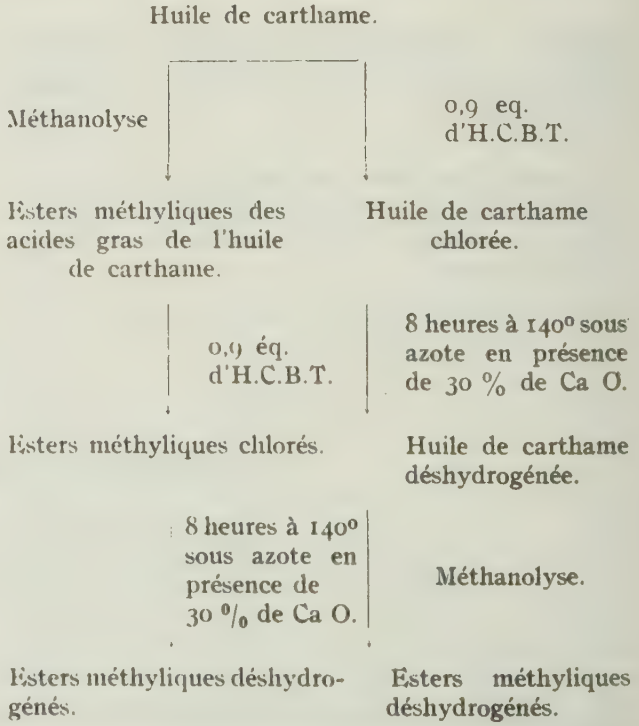
5ème Partie

ÉTUDE DE LA DÉSHYDROGÉNATION PAR HALOGÉNATION ET DÉSHYDROHALOGÉNATION

ANALYSE DÉTAILLÉE DE L'HUILE DE CARTHAME DÉSHYDROGÉNÉE

La chloruration allylique suivie de déshydrohalogénation des acides oléique et linoléique est susceptible de former un grand nombre de dérivés déshydrogénés (1re partie). Il est cependant probable que seuls quelques-uns d'entre eux seront en quantité mesurable dans le mélange. Les autres n'y seront présents qu'à l'état de trace. L'analyse complète des produits déshydrogénés serait longue et très complexe. Il faudrait commencer par une chromatographie en phase gazeuse préparative permettant une séparation grossière ; chaque mélange de composés ainsi obtenu pourrait alors être de nouveau fractionné par chromatographie. Puis chaque fraction serait soumise à une oxydation disruptive et l'analyse par chromatographie en phase gazeuse des produits de l'oxydation devrait suffire pour définir l'isomère considéré. Le temps et les moyens techniques nous ont empêchés d'entreprendre un tel travail.

Nous nous sommes donc bornés à une étude purement descriptive en soumettant à une série de méthodes analytiques les produits déshydrogénés. Les différentes analyses seront effectuées sur des esters méthyliques dont la teneur en halogène et en systèmes polyéthyléniques conjugués devra être aussi voisine que possible ce celle de l'huile déshydrogénée à analyser. De l'huile de carthame parfaitement définie a donc été soumise aux traitements schématisées ci-dessous :



Les résultats des analyses effectuées à chaque stade sont réunis dans les *tableaux XXXIV, XXXV, XXXVI.*

TABLEAU XXXIV
Analyse des produits de départ

	HUILE DE CARTHAME	ESTERS MÉTHYLIQUES DES ACIDES GRAS DE L'HUILE DE CARTHAME
Couleur Gardner	2	3
Coefficients trichromatiques	X = 95,49 x = 0,3165 Y = 98,8 y = 0,327 Z = 107,5 z = 0,3565	X = 96,58 x = 0,3085 Y = 98,789 y = 0,3185 Z = 115,35 z = 0,373
n_D^{20}	1,4767	1,592
Densité à 20°C	0,930	0,884
Viscosité à 20°C (poises)	0,505	0,055
Phosphore en g/100	27.10^{-5}	—
I.A.	0,59	0,1
Composition en acides gras	Myristique ..... trace Palmitique ..... 8 % Stéarique ..... 1,6 % Oléique ..... 11,9 % Linoléique ..... 78,5 % Linolénique ..... trace	
I.J. calculé	146	145
I.J. (WIJS)	145	144,5

TABLEAU XXXV

Analyse des produits chlorés

	ESTERS MÉTHYLIQUES CHLORÉS	HUILE DE CARTHAME CHLORÉE
Couleur Gardner	2	4
Coefficients trichromatiques	X = 94,9 x = 0,313 Y = 97,3 y = 0,320 Z = 110,8 z = 0,3655	X = 89,9 x = 0,3275 Y = 94,4 y = 0,348 Z = 87,1 z = 0,3205
n_D^{20}	1,4723	1,4888
Densité à 20°C	0,950	0,979
Viscosité à 20°C (poises)	0,151	2,95
$E\ \frac{1\ \%}{1\ cm}$	276	230
% chlore mis en jeu	8,8	8,87
% chlore total	7,9	8,2
% chlore allylique	6	5,6
% chlore de substitution non allylique	1,55	2,0
% chlore d'addition	0,35	0,6

TABLEAU XXXVI

Analyse des produits déshydrogénés

	ESTERS MÉTHYLIQUES DÉSHYDROGÉNÉS	HUILE DE CARTHAME DÉSHYDROGÉNÉE	ESTERS MÉTHYLIQUES DE L'HUILE DE CARTHAME DÉSHYDROGÉNÉE
Couleur Gardner	10-11	11-12	11
Coefficients trichromatiques ...	X = 56,7 x = 0,552 Y = 44,3 y = 0,431 Z = 1,67 z = 0,017	X = 42,43 x = 0,389 Y = 63,12 y = 0,579 Z = 93,48 z = 0,032	X = 61 x = 0,45 Y = 63,9 y = 0,47 Z = 11,1 z = 0,08
n_D^{20}	1,4841	1,5015	1,4830
Densité à 20°C	0,925	0,950	0,930
% chlore total	2,3	3	2,4
% chlore allylique	0,2	0,4	0,4
% chlore de substitution non allylique	1,7	2	1,5
% chlore d'addition.....	0,4	0,6	0,5
% chlore enlevé	58	63,5	73
% chlore allylique enlevé.....	97	93	93
$E^{1\%}_{1\,cm}$ à 233 mμ	121	102	115
$E^{1\%}_{1\,cm}$ à 238 mμ	135,6	123	135
$E^{1\%}_{1\,cm}$ à 271 mμ	487	452	430
$E^{1\%}_{1\,cm}$ à 302 mμ	77	94	80
$E^{1\%}_{1\,cm}$ à 318 mμ	65	78	76

Les résultats obtenus montrent que les esters méthyliques, qu'ils soient préparés par déshydrogénation indirecte ou par méthanolyse de l'huile de carthame déshydrogénée, ont des propriétés voisines Les analyses suivantes ont été effectuées sur les esters-méthyliques préparés par méthanolyse de l'huile de carthame déshydrogénée.

1. — Analyse par chromatographie en phase gazeuse.

Nous avons reproduit deux chromatogrammes. Le n° 1 *(fig. 24)* correspond aux esters méthyliques de l'huile de carthame non traitée. Le n° 2 *(fig. 25)* se rapporte aux esters méthyliques des acides gras de l'huile de carthame déshydrogénée (*). Le *tableau XXXVII* résume les conditions dans lesquelles ont été établis ces deux chromatogrammes.

La mesure de l'aire des pics du n° 1 conduit aux pourcentages suivants :

Myristate de méthyle	trace
Palmitate de méthyle	8 %
Stéarate de méthyle	1,6 %
Oléate de méthyle	11,9 %
Linoléate de méthyle	78,5 %
Linolénate de méthyle	trace

(*) Ce chromatogramme a été réalisé dans les laboratoires de l'I.T.E.R.G. par MM. GUILLAUMIN et PRÉVOT à qui nous adressons nos plus vifs remerciements.

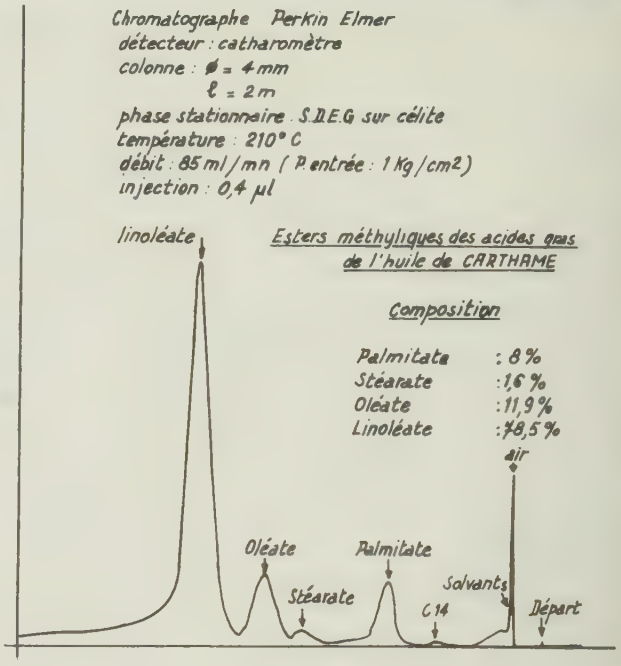


Fig. 24

L'interprétation du chromatogramme n° 2 est beaucoup plus délicate. Après le pic correspondant au linoléate de méthyle, figurent 11 pics nets dont certains, toutefois, ne représentent que des traces. Nous donnons ci-après les résultats en pourcentage d'esters :

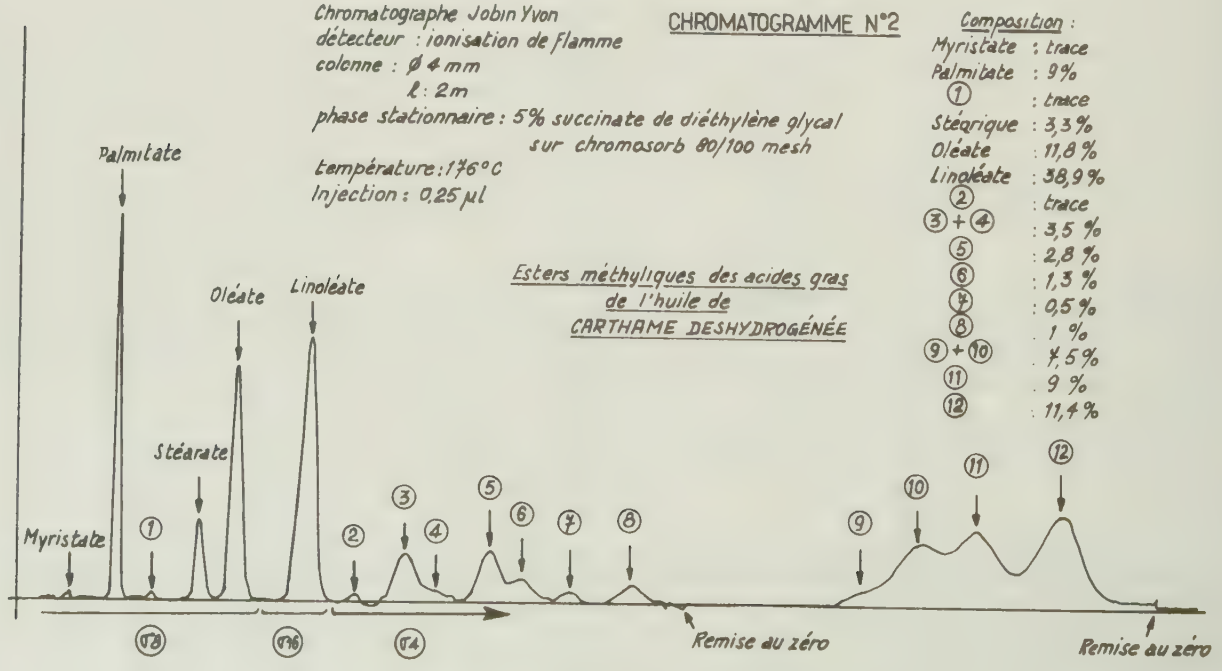


Fig. 25

TABLEAU XXXVII

Numéro du chromatogramme	1	2
Appareil utilisé	Perkin-Elmer Fractomètre 116 E	Jobin et Yvon.
Phase stationnaire	20 % de succinate de diéthylène glycol sur chromosorb 30/60 mesh.	5 % de succinate de diéthylène glycol sur chromosorb 80/100 mesh.
Diamètre de la colonne	4 mm	4 mm
Longueur	2 m	2 m
Température	211°	176°
Volume injecté	0,4 µl	0,24 µl
Détecteur	Catharomètre	Ionisation de flamme

Myristate	trace
Palmitate	9 %
Pic n° 1	trace
Stéarate	3,3 %
Oléate	11,8 %
Linoléate	38,7 %
Pic n° 2	trace
Pics n°s 3 et 4	3,3 %
Pic n° 5	2,8 %
Pic n° 6	1,3 %
Pic n° 7	0,5 %
Pic n° 8	1 %
Pics n°s 9 et 10	7,5 %
Pic n° 11	9 %
Pic n° 12	11,4 %

Certains de ces pics ont cependant pu être identifiés par les mesures de « longueur équivalente de chaîne ».

Pic n° 1	palmitoléate
Pic n° 3	linolénate

L'absence d'échantillons de référence ne nous a pas permis de déterminer tous les isomères conjugués. Cependant les mesures de longueur équivalente de chaîne permettent les conclusions suivantes :

— Les pics 5, 6, 7, 8, correspondent soit à des isomères conjugués de l'acide linoléique, soit à des acides tétraéniques non conjugués.

— Les pics 9, 10, 11, 12 correspondent à des acides linoléniques isomères conjugués.

Les dérivés non déshydrohalogénés n'ont pas été détectés, sans doute à cause de leurs temps de rétention trop longs.

D'autres chromatogrammes ont été effectués sur des colonnes capillaires ayant un diamètre de 0,5 mm et une longueur variant entre 60 et 120 m. Les phases stationnaires étaient constituées soit de succinate de butanediol, soit d'Apiézon L. Le nombre de plateaux théoriques a varié entre 46 000 et 63 000.

Les conclusions suivantes ont pu être tirées :

1. Il n'y a qu'un seul isomère linoléique non conjugué : le — 9 cis — 12 cis. Les chaînes non halogénées ne subissent donc pas d'isomérisation de position ou géométrique.

2. Les acides linoléiques et linoléniques conjugués résistent très mal à la chaleur si bien qu'on constate une nette diminution de la teneur en ces divers composés quand la chromatographie est effectuée dans des colonnes capillaires ; en effet, l'échantillon y séjourne pendant plus de trois heures à 210° environ.

TABLEAU XXXVIII

PHASE STATIONNAIRE	SUCCINATE DE DIÉTHYLÈNE GLYCOL	SUCCINATE DE BUTANE DIOL	APIÉZON
Date de l'analyse	1/3/66	9/3/66	16/3/66
Acides gras courts	traces	7,2	30
» palmitique	9	13,9	20
» stéarique	3,3	5,1	2,5
» oléique	11,8	17,7	15
» linoléique (9 cis 12 cis).	38,7	42,6	31
» linolénique.....	8,9	12,6	
» linoléiques conjugués ..			traces
» linoléniques conjugués .	27,9	traces	—

3. Les acides conjugués s'oxydent très vite dans le temps malgré les précautions prises et sont remplacés par un ensemble de chaînes très courtes (nombre de carbones inférieur à 10), mais très polaires : en effet, ces composés sont considérablement retardés sur phase polaire comparativement à leur position sur phase apolaire. Le *tableau XXXVIII* montre l'évolution de la composition en pourcentage d'esters méthyliques en fonction du temps.

2. — Examen du spectre infra-rouge.

Ce spectre reproduit sur la *figure* 26 a été réalisé entre deux lames de Na Cl sous une épaisseur de 6 μ. On peut y remarquer une très forte bande d'absorption entre 10,06 et 10,08 qui est la plus caractéristique du spectre. Elle est vraisemblablement due à des isomères de l'acide linolénique :

— trans, trans, trans conjugué qui absorbe à 10,06 μ ;
— cis, trans, trans conjugué qui absorbe à 10,08 μ.

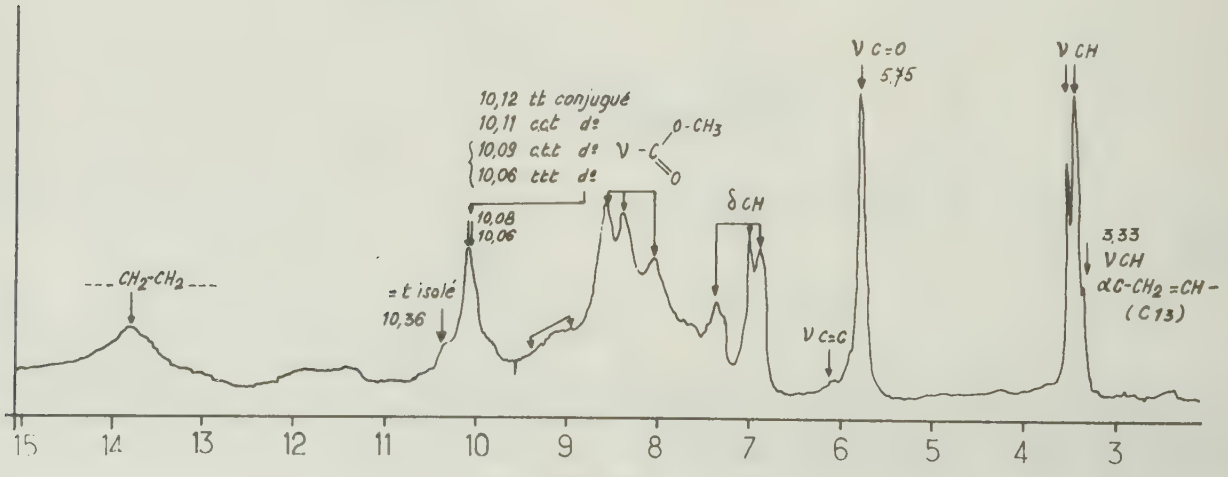


Fig. 26

Il est possible, étant donné que le maximum de la bande n'est pas net (compris entre 10,06 et 10,08 μ) et que cette bande est très large, que l'absorption corresponde également à la présence d'isomères cis, cis, trans conjugués. On peut également noter vers 10,36 μ une très faible absorption due à des doubles liaisons isolées trans.

3. — Chromatographie sur couches minces.

Les analyses ont été réalisées sur des couches de 0,25 à 2 mm constituées de gel de silice imprégné de quantités variables de nitrate d'argent. Nous avons essayé toute une série d'éluants pur ou en mélange de façon à faire varier la polarité. Cependant la séparation des isomères conjugués n'a pu être menée à bien. En effet, les distances de rétention sont trop voisines et les taches se chevauchent.

4. — Spectrophotométrie ultraviolette.

Le spectre obtenu est caractéristique des huiles contenant des systèmes triéniques et tétraéniques conjugués. Les absorptions spécifiques mesurées aux longueurs d'onde caractéristiques sont données dans le *tableau XXXVI*. Les acides tétraéniques conjugués n'ont pu etre mis en évidence par la chromatographie en phase gazeuse, sans doute à cause de leur temps de rétention trop long ou de leur trop grande fragilité ; il a donc fallu les chiffrer en se fiant aux résultats de la spectrophotométrie U.V. Nous avons pris 2220 comme $E\,\frac{1\ \%}{1\ cm}$ de référence à 318 mμ en faisant toutes les réserves qu'impose un tel choix. La teneur en acides tétraéniques conjugués est alors de 3 %.

En résumé.

L'huile de carthame traitée par 0,9 éq. d'H.C.B.T., puis déshydrochlorurée a une composition en acides gras voisine de celle-ci :

Palmitique	8,7 %
Stéarique	3,2 %
Oléique	11,4 %
Linoléique	37,5 %
Linolénique	3,2 %
Isomères conjugués du linoléique	5,5 %
Isomères conjugués du linolénique	27,5 %
Acides tétraéniques conjugués	3 %

En ce qui concerne les acides linoléniques conjugués, le nombre d'isomères tant géométriques que de position est assez important. Les formes cis, trans, trans et trans, trans, trans semblent les plus abondantes.

L'acide linoléique qui n'a pas été chloré ne subit pas d'isomérisation.

Si on se fie aux résultats de la chromatographie en phase gazeuse, la teneur relative en acides insaturés semble plus faible dans l'huile de carthame traitée que dans l'huile de départ :

Huile de carthame	— % saturés	: 9,6
	— % insaturés	: 90,4
Huile traitée	— % saturés	: 11,7
	— % insaturés	: 88,3

Cette perte est due aux polymères et aux dérivés non déshalogénés qui ne sont pas dosés lors de l'analyse chromatographique. Essayons d'évaluer cette perte. On peut écrire, si on suppose constante la teneur en acides saturés :

9,6 M = 11,7 M', M et M' étant les masses respectives des prises d'essai d'huile de carthame et d'huile traitée. La perte en acides insaturés s'écrit :

$$90{,}4\ M - 88{,}3\ M' = \left(90{,}4 - \frac{9{,}6}{11{,}7} \times 88{,}3\right) M'$$

Ce qui donne une perte de 18 %.

Relation entre le spectre ultraviolet et la teneur en acides triéniques conjugués.

Nous ne nous attacherons qu'au cas des acides triéniques conjugués puisque ce sont les seuls pour lesquels nous ayons à la fois des données chromatographiques et spectrophotométriques.

Ces acides représentent 27,5 % du mélange dosé par chromatographie en phase gazeuse. Mais comme nous l'avons signalé, cette méthode ne tient compte ni des polymères ni des composés non déshydrohalogénés qui entrent pour environ 18 % dans les esters méthyliques de l'huile de carthame deshydrogénée. La teneur réelle en triènes conjugués dans les esters méthyliques de l'huile de carthame déshydrogénée est donc de 22,6 %.

Or, la spectrophotométrie U.V. donne : $E\,\frac{1\ \%}{1\ cm}$ à 270 mμ = 430. Le coefficient d'absorption spécifique des acides triéniques conjugués serait donc :

$$\frac{430 \times 100}{22{,}6} = 1\,900$$

chiffre qui représente une moyenne des valeurs données par différents auteurs pour les acides α et β éléostéariques [60, 112].

ÉVALUATION DES HUILES DÉSHYDROGÉNÉES

LEURS APPLICATIONS

1. Détermination de l'énergie d'activation pour la standolisation.

Comme nous l'avons montré dans la 1re partie, l'énergie d'activation des huiles siccatives peut être déterminée par l'étude de leurs courbes de polymérisation à différentes températures. Cette énergie a été déterminée pour les huiles de carthame déshydrogénées ; des comparaisons ont été faites avec des huiles utilisées industriellement.

Les valeurs données dans la littérature pour l'énergie d'activation de l'huile de bois de Chine varient entre 18,8 et 23,2 kcal/mole [118, 120, 121].

La très faible énergie d'activation pour la standolisation des huiles de carthame déshydrogénées ne peut s'expliquer que par la présence de quantités notables de systèmes tétraéniques conjugués dans les chaînes acides. Ce fait est très net quand on compare les huiles n° 1 et n° 2. Cette dernière plus pauvre en systèmes conjugués trièniques que l'huile n° 2 mais plus riche en systèmes conjugués tetraéniques possède une énergie d'activation beaucoup plus basse.

Caractéristiques des produits étudiés

a) *Huiles de carthame déshydrogénées.*

TABLEAU XXXIX

	COULEUR GARDNER	n_D^{20}	I.A.	VISCOSITÉ A 20° EN POISES	1 % E 1 cm A 270 mμ	1 % E 1 cm A 318 mμ	CHLORE ALLYLIQUE RESTANT %
Huile n° 1 ...	13-14	1,503	—	4	481	67	1,5
Huile n° 2 ...	14	1,499	0,87	3	397	98	2,5

b) *Huile de ricin déshydratée.*

Couleur Gardner : 6 — Viscosité à 20° : 2 poises

$[n]_D^{20}$: 1,4835 — I.J. : 1,30 — I.OH : 20

1 % E 1 cm à 232 mμ : 312

c) *Huile de carthame isomérisée par SO_2.*

Couleur Gardner : 4 — I.J. : 123

$[n]_D^{20}$: 1,4810 — Viscosité à 20° : 2 poises

I.A. : 3

1 % E 1 cm à 232 mμ : 219

d) *Huile de bois de Chine.*

Couleur Gardner : 8 — I.A. : 6

$[n]_D^{20}$: 1,590

1 % E 1 cm à 270 mμ : 1590

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le *tableau XL* et les *figures* 27 et 28.

La grande vitesse de polymérisation des systèmes conjugués surtout tétraéniques explique l'échec partiel des déshydrohalogénations thermiques : l'élévation de la température de déshydrochloruration et l'augmentation de la durée du chauffage facilitent le départ de l'halogène mais font nettement baisser la teneur en acides polyéthyléniques conjugués.

2. Standolies d'huile de carthame déshydrogénée.

Ainsi qu'en témoignent la *figure 27* et le *tableau XL*, la standolisation des huiles de carthame déshydrogénées est très rapide. Ainsi, en opérant à 285°C, en moins de 3 h et demie, la standolie atteint la viscosité de 1 000 poises à 20°C.

3. Séchage des huiles de carthame déshydrogénées.

En l'absence de tout siccatif, les huiles déshydrogénées sèchent rapidement à l'air. Les « temps de prise » varient avec la teneur en acides polyéthyléniques conjugués mais restent la plupart du temps inférieurs à l'heure *(tableau XLI)*. Dans tous les cas, le film obtenu est fortement ridé sans doute à cause du séchage trop rapide en surface. Il n'y a généralement pas d'« after-tack ».

TABLEAU XL

HUILE	TEMPÉRATURE DE STANDOLISATION EN °C	k.10³	ÉNERGIE D'ACTIVATION EN CAL/MOLE
N° 1	250	3,93	16,3
	285	10,57	
N° 2	250	4,85	14,4
	285	11,6	
Carthame isomérisée ...	285	3,07	
Ricin déshydratée ..	237	0,91	24,4
	285	7,2	
Bois de Chine.	180	2,06	20,8
	200	5,55	

TABLEAU XLI

Séchage à l'air d'un film de 60 μ déposé sur verre (humidité relative 80 %, température 21°C).

CHLORE ALLYLIQUE RESTANT %	1 % E 1 cm A 270 mμ	1 % E 1 cm A 318 mμ	TEMPS DE « PRISE » EN HEURES
5,3	194	14	5
3,2	426	42	2
2,5	397	97,6	1,5
2	437	48	0,75
0,2	504	110	0,6
0	450	54	0,75

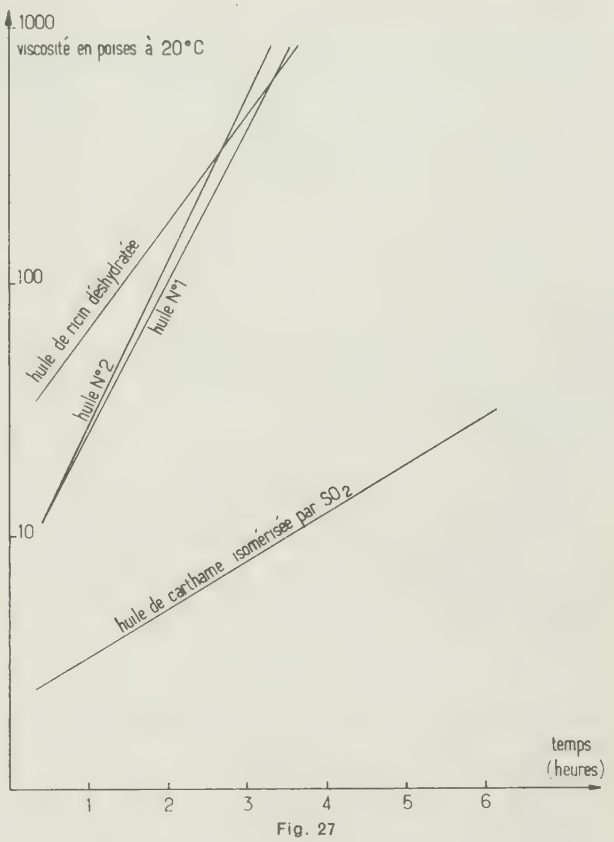


Fig. 27

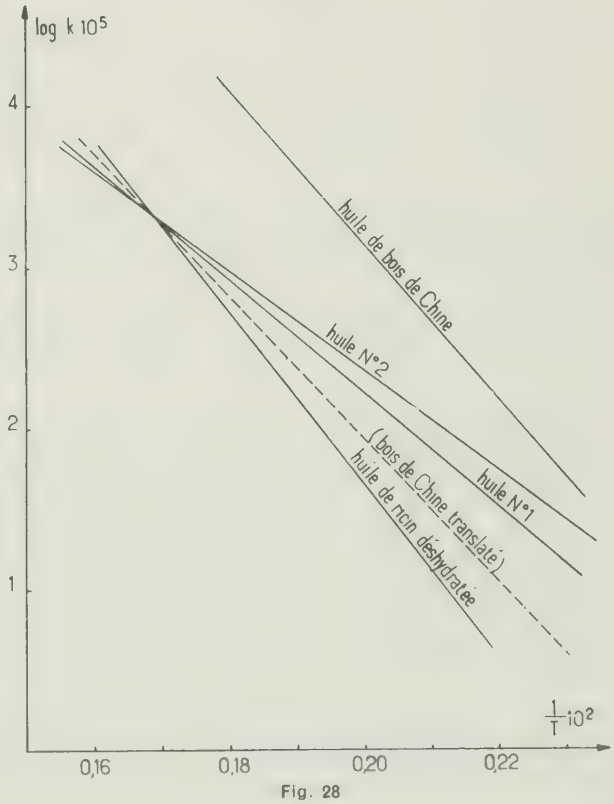


Fig. 28

4. Vernis gras formophénoliques.

Le remplacement de l'huile de bois de Chine par de l'huile de carthame déshydrogénée dans des résines de ce type n'a pas donné les résultats attendus.

En effet, les vernis appliqués sur bois, s'ils ont des « temps de prise » acceptables, présentent un « after-tack » important.

5. Utilisation pour la fabrication de noyaux de fonderie.

L'huile de carthame déshydrogénée a été substituée à l'huile d'oïticica pour la fabrication de noyaux pour fonderie.

Dans tous les essais effectués, la prise à cœur était plus rapide qu'en surface, ce qui est très intéressant puisque d'habitude on observe l'effet inverse. Dans les quelques essais réalisés, les temps de travail après le malaxage du sable avec le liant étaient trop courts. Ce problème doit pouvoir être réglé par une formulation convenable.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Au cours du présent travail, nous avons étudié la création de systèmes de doubles liaisons conjuguées dans les corps gras. Tout en ayant soin d'établir notre travail sur des bases scientifiques rigoureuses, nous avons voulu garder présent à l'esprit le point de vue industriel. Nous avons choisi d'opérer par déshydrogénation indirecte d'huiles riches en acide linoléique en effectuant une halogénation en position allylique suivie d'une déshydrohalogénation.

Le premier chapitre de la présente thèse expose les différentes méthodes qui permettent d'introduire des systèmes conjugués dans les corps gras.

Le second chapitre décrit les techniques de préparation et les méthodes d'analyse que nous avons utilisées. (*)

Le troisième chapitre est consacré à l'étude détaillée de la déshydrogénation indirecte. Nous y expliquons le choix des agents d'halogénation et des corps gras étudiés. Le fait que seul l'halogène allylique est intéressant nous a amenés à effectuer une étude systématique de l'halogénation de l'huile de carthame par les hypohalites d'alcoyles. Nous avons ensuite essayé de déterminer quelle est la meilleure méthode à employer pour effectuer la déshydrohalogénation. Puis nous basant sur les résultats obtenus avec l'huile de carthame, nous avons étudié la déshydrogénation indirecte de diverses huiles végétales. Un paragraphe a été consacré à l'étude détaillée d'une huile de carthame déshydrogénée. Enfin divers essais ont eu pour but d'évaluer les huiles déshydrogénées et de leur trouver une application.

Les principaux résultats obtenus dans notre travail peuvent être résumés ainsi :

1. Des deux agents d'halogénation employés, seul l'hypochlorite de butyle tertiaire est utilisable. L'hypobromite de butyle tertiaire est en effet trop instable, ce qui rend sa manipulation malaisée et ses réactions peu spécifiques ; de plus, ses rendements de préparation sont faibles ;

2. De l'étude systématique de l'halogénation en position allylique de l'huile de carthame par l'hypochlorite de butyle tertiaire se dégagent les conclusions suivantes :

a) L'orientation de la substitution n'est que peu affectée par la température de la réaction.

b) Les solvants apolaires n'ont pas d'influence sur l'orientation de la substitution. Dans les solvants polaires il se produit une déshydrohalogénation partielle.

c) La proportion d'halogène substitué en position allylique est d'autant plus grande que la quantité d'hypochlorite de butyle tertiaire mise en jeu est faible.

d) L'étude de la cinétique de la chloruration de l'huile de carthame par l'hypochlorite de butyle tertiaire met en évidence le caractère radicalaire de la réaction.

La chloruration allylique donne des résultats acceptables lorsqu'elle est effectuée à 20°C, sans solvant, à la lumière diffuse et que la quantité d'hypochlorite de butyle tertiaire mise en jeu est comprise entre 0,8 et 1,1 équivalent par chaîne grasse insaturée

3. Deux méthodes de déshydrochloruration sont susceptibles de convenir à une éventuelle application industrielle :

— Le chauffage à 220-240°C pendant trois à cinq minutes sous 3 mm de mercure ;

— Le traitement par 15 à 30 % de chaux à 140°C pendant huit à dix heures sous azote.

Au stade du laboratoire, le traitement par les systèmes base-sel est une technique qui mériterait une étude approfondie .

4. L'huile de ricin et l'huile de ricin acétylée ne conviennent pas au traitement par l'hypochlorite de butyle tertiaire à cause de la faible substitution de l'halogène en position allylique.

(*) Les premier et deuxième chapitres ont été groupés dans la 1ère partie de la publication. Le troisième chapitre a été publié en quatre parties.

5. Il est par contre intéressant de faire réagir l'hypochlorite de butyle tertiaire sur des composés possédant déjà des systèmes diéniques conjugués. En effet le produit obtenu après déshydrohalogénation contient des quantités considérables de systèmes conjugués triéniques et tétraéniques alors que l'appauvrissement en systèmes diéniques conjugués est relativement faible. Il est facile d'avoir une teneur en acides polyéniques conjugués dépassant 45 %.

6. L'analyse des esters méthyliques d'une huile de carthame déshydrogénée montre qu'il se forme des systèmes conjugués diéniques, triéniques et tétraéniques ; les chaînes oléiques et linoléiques sont donc toutes deux attaquées par l'hypochlorite de butyle tertiaire. Parmi les nombreux isomères géométriques des acides triéniques conjugués, les formes cis-trans-trans et trans-trans-trans sont les plus abondantes. L'acide linoléique non attaqué ne subit pas d'isomérisation.

7. Les teneurs en acides conjugués triéniques trouvées par chromatographie en phase gazeuse et par spectrophotométrie ultra-violette sont en bon accord si on tient compte des polymères et des dérivés non déshydrohalogénés. Le coefficient d'absorption spécifique de référence à adopter pour les acides triéniques conjugués doit être voisin de 1900.

8. En l'absence de tout catalyseur, les huiles déshydrogénées sèchent très rapidement à l'air en formant un film frisé.

9. Les huiles déshydrogénées possèdent une énergie d'activation plus faible que celle de l'huile de bois de Chine. Ce phénomène est dû, à dotre avis, à la présence de quantités notables de systèmes conjugués tétraéniques. Il se traduit par une très grande vitesse de polymérisation à température élevée et explique l'échec partiel des tentatives de déshydrohalogénation thermique.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[123] D.S. Wern, W.E. Parker. — *J. Am. Oil Chem.* Soc. — 1953, **30**, 5

[124] H. Loury, H. Heliot. — *Rev. Franç. Corps Gras* — 1955, p. 488

ERRATA

Pages

3 1° ligne du 2 ème Paragraphe, lire : DESHYDRATATION au lieu de DEHYDRATATION

6 Il manque un électron à la formule 4

7 1° et 2° Paragraphe , lire γ Collidine au lieu de α collidine

14 Lire $K_1 = K_O \; E \; \frac{W}{RT_1}$

18 1 ère colonne, fin du 3° paragraphe, lire : ASPECTS TECHNIQUES et non ASPECTS THERMIQUES.

2 ème colonne, A/, 5 ème ligne, lire : l'APPAREIL EST PLACE

38 Dernière phrase, lire : CET HALOGENE RESITE A DES TEMPERATURES DE L'ORDRE DE 240°

41 2 ème colonne, 2 ème ligne, lire : COM - au lieu de COMP.

Publié dans la REVUE :

PEINTURES - PIGMENTS - VERNIS

Vol - 42, n° 5 Mai 1968, n° 6 JUIN 1968, n° 7 JUILLET 1968, n° 9 SEPTEMBRE 1968, n° 10 OCTOBRE 1968.

-: : :-: -

PREMIERE THESE :

" Contribution à l'étude de la création des systémes conjugués dans les corps gras par déshydrogénation indirecte."

DEUXIEME THESE :

Méthode de détermination des masses moléculaires entre 5.000 et 20.000

Vu et Approuvé
BESANCON, le 20 MAI 1966
Le Doyen de la Faculté des Sciences
R. JACQUEMAIN

Vu et permis d'imprimer
BESANCON, le 24 MAI 1966
Le Recteur de l'Académie de BESANCON
H. GAUTHIER